



TITLE:

# 水素化アモルファスシリコン半導体の放射線照射効果に関する研究(Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

佐藤, 真一郎

---

CITATION:

佐藤, 真一郎. 水素化アモルファスシリコン半導体の放射線照射効果に関する研究. 京都大学, 2012, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2012-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12649>

RIGHT:

# 水素化アモルファスシリコン半導体の 放射線照射効果に関する研究

佐藤 真一郎



博士（工学）学位論文

水素化アモルファスシリコン半導体の  
放射線照射効果に関する研究

2012年3月

独立行政法人 日本原子力研究開発機構  
量子ビーム応用研究部門 半導体耐放射線性研究グループ

佐藤 真一郎





# 論文概要

## 水素化アモルファスシリコン半導体の放射線照射効果研究の意義（1 章、2 章）

高エネルギー物理学や宇宙開発の進展に伴って、そこで使用される半導体デバイスにも高い耐放射線性が要求されるようになってきている。一般的に、半導体デバイスは放射線に対して脆弱であると言われており、従来は低線量域での利用に限定するか、遮蔽構造を施して過剰な放射線曝露を回避するための措置が施されてきたが、搭載機器の高機能化に伴うコストの増加や高重量化に対応するためには、半導体デバイス自身の耐放射線性を高め、遮蔽構造を簡略化することが必要となる。そして、高放射線場において半導体デバイスを積極的に利用していくためには、放射線照射下での半導体特性や、暴露線量の増加に伴う変化について系統的な研究を行い、耐放射線性向上への指針を得なければならない。また、こうして得られた知見は、耐放射線性デバイスの開発という実用面のみならず、放射線物理という学術的観点からも極めて重要である。

本研究のターゲットとなる水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 半導体は、結晶シリコンと比較してエネルギーギャップが大きく、光吸収係数が高い、成膜が容易、省資源（薄膜型）で軽量、大面積化が容易、低コストであるといった産業的、技術的利点を持っており、液晶パネルの薄膜トランジスタ、太陽電池、光センサ、複写機の感光ドラムなどに用いられている。また、X 線イメージング用素子としても利用されており、放射線検出器への応用も行われている。a-Si:H 半導体は、非晶質構造であることから耐放射線性が高いと言われており、高放射線場で機能する光デバイス、太陽電池、粒子検出器などへの応用が期待されている。しかしながら、結晶材料と比べて欠陥生成のしきい値エネルギーが非常に低く、可視光照射や低エネルギー電子線照射によっても欠陥が生成することが知られており、結晶材料とは異なる照射効果が存在している可能性がある。このような材料において、放射線照射による欠陥生成がどのようなパラメータに支配されるのかは学術的に非常に興味深い。

本研究では、主に放射線照射に伴う暗伝導度や光伝導度、放射線誘起電気伝導度、ゼーベック係数の変化を調べたが、これらは照射効果研究でよく用いられる結晶性評価手法では変化を見出せないような小さい照射効果をも見出すことができる、非常に感度の高い測定手法である。

## 放射線照射による暗伝導度、光伝導度変化（3 章、4 章、7 章）

その場電気伝導度測定装置を構築し、a-Si:H の暗伝導度、光伝導度が放射線照射によってどのように変化するのかを、放射線種（電子線、陽子線、重イオン）、エネルギー、フルエンスといった様々なパラメータを振りながら詳細に観察し、温度特性や照射後の準安定現象を調べるなどして、伝導度変化の全体像を明らかにした。

10 MeV 陽子線のような高エネルギー陽子線を照射すると、非ドーブ（不純物ドーブされていない）a-Si:H の暗伝導度と光伝導度はフルエンスの増加と共に急激に上昇し、その後減少するという非単調な変化を示した。室温で更に照射を続けると、暗伝導度、光伝導度の減少は飽和する傾向を示した。低フルエンス領域（ $10^{-8} \sim 10^{-7}$  dpa 付近）で観察される伝導度の上昇は照射後時間経過と共に徐々に減衰していくこと、300 K 以上で急激に緩和するような熱的に不安定なものであることも明らかになった。このような伝導度の上昇は n 型 a-Si:H においても同様に見られたが、p 型 a-Si:H においては観察されず、単調に減少した。陽子線のエネルギーを 3.0 MeV、1.0 MeV、0.10 MeV と低くすると、低フルエンス領域ではやはり暗伝導度、光伝導度の上昇が観察された。これは陽子線のエネルギーが高いほど顕著であり、ピークを迎えるフルエンスも高くなった。しかし、高フルエンス領域（ $10^{-6}$  dpa 以降）ではいずれも減少に転じた。この低フルエンス領域で現れる伝導度の上昇は、後述するその場熱起電力測定の結果から、一時的なドナー型欠陥の生成によって引き起こされていることが明らかになった。ドナー型欠陥の一時的な生成には、放射線の電子励起効果に関与していると考えられる。

しかし、2.8 MeV Si イオン照射では低フルエンス領域での暗伝導度、光伝導度の上昇は観察されず、ともに減少した。その後、更に照射を続けると暗伝導度のみが増加し、光伝導度は検出限界以下になった。また、0.10 MeV 陽子線照射の場合でも、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  以降では同様に暗伝導度の上昇、光伝導の消失が現れた。これは、ダングリングボンド (DB) の蓄積によりフェルミ準位付近の状態密度が過剰に増加した結果、バンド伝導が失われ、その代わりにフェルミ準位付近の局在準位を介したホッピング伝導が支配的になったからであると考えられる。このような変化は、水素を含まないアモルファスシリコン (a-Si) の暗伝導度変化と酷似しており、 $10^{-4}$  dpa を超えるフルエンス領域では水素添加の有無に関わらず同じ照射効果を示すことが明らかになった。水素添加による欠陥密度の低減はもはや機能しておらず、半導体特性はほとんど失われてしまっていると言える。この DB の蓄積は電子励起効果によっても生じているが、主にははじき出し損傷効果に起因していることが分かった。はじき出し損傷効果が欠陥を蓄積させるという点は、一般的な結晶半導体における解釈と同様である。

また、本研究で得られた一連の知見から、他の研究グループによるいくつかの類似した研究報告を再検討した。その結果、一見異なる見解を示しているようなこれらの研究結果を矛盾なく繋ぎ合わせることに成功し、本研究が照射効果の全体像を見出していることを証明した。これは、試料の初期特性だけでなく、粒子線の種類やエネルギーを変え、そして極めて広いフルエンスの範囲で照射効果を調べたからであり、本研究の特色が活かされた結果である。

更に、放射線照射後の熱処理による暗伝導度と光伝導度の変化（回復効果）を調べ、どちらも完全には回復しないことを明らかにした。これは、光照射劣化によって生じる可逆的な欠陥とは異なる構造の欠陥が照射によって生じていることを示唆しており、照射効果と光照射劣化は全く異なるものであると結論できる。

## 高エネルギー陽子線照射による放射線誘起電気伝導（5 章）

放射線誘起電気伝導度 (RIC) 測定装置を構築し、10 MeV 陽子線中の非ドーブ、n 型、p 型 a-Si:H の RIC の変化や光感度変化について詳細に調べ、その伝導機構を明らかにした。非ドーブ a-Si:H に高エネルギー陽子線を照射すると、照射中の伝導度は一旦劇的に上昇するが、その後減少した。減少率は徐々に

小さくなり、飽和する傾向を見せた。照射中伝導度の異常上昇は n 型 a-Si:H においても同様に観察されたが、p 型 a-Si:H における照射中の伝導度はむしろ暗伝導度よりも低くなった。これらは、照射によってドナー型欠陥が一時的に生成することに起因している。

高エネルギー陽子線照射中の伝導度は、ドナー型欠陥による暗伝導度と一般的な RIC（非平衡キャリアによる電気伝導）の和によって表される。前者は低フルエンス領域（ $10^{-8} \sim 10^{-7}$  dpa 付近）で支配的であるが、フルエンスの増大とともに徐々に減少していき、やがて後者が支配的になる。しかし、RIC はキャリア寿命に比例するため、陽子線照射によって DB 密度が増大しキャリア寿命が減少すると、RIC も減少する。ドナー型欠陥の生成は高エネルギー陽子線の主要なエネルギー付与過程である電子励起効果に起因するため、低フルエンス領域でドナー型欠陥の生成は飽和する。一方、はじき出し損傷効果に起因する DB の生成はドナー型欠陥の消失ないしは補償効果、そして RIC の減少に関与するが、これは核的なエネルギー付与過程に支配されるため、低フルエンス領域ではこの影響は大きくない。フルエンスの増大とともに徐々に DB の蓄積が進み、高フルエンス領域（ $10^{-6}$  dpa 以降）で影響が大きくなる。従って、高フルエンス領域では一般的な半導体で見られる RIC と同じ現象が起こっており、いくつかの高エネルギーイオンによる電子的エネルギー付与率（非平衡キャリア生成率）と伝導度 (RIC) の相関を調べることでこの事実を明らかにした。また、RIC は非平衡キャリア生成率に対して比例しており、非平衡キャリアの再結合過程においては欠陥準位を介した間接再結合が支配的であることが明らかになった。

更に、陽子線照射後の非ドーブ、n 型 a-Si:H の光照射挙動を調べ、照射による光照射挙動の変化を定性的に明らかにした。

## 高エネルギー陽子線照射によるゼーベック係数変化（6 章）

その場熱起電力測定装置を構築し、高エネルギー陽子線を照射された非ドーブおよび n 型 a-Si:H のゼーベック係数変化を調べた。暗伝導度、光伝導度の上昇が起こる低フルエンス領域（ $10^{-8} \sim 10^{-7}$  dpa 付近）で、非ドーブ a-Si:H は負のゼーベック効果を示したことから、n 型に変化していることを明らかにした。これは、ドナー型欠陥が一時的に生成していることを意味しているが、暗伝導度と光伝導度が減少に転じる高フルエンス領域（ $10^{-6}$  dpa 付近）ではドナー型欠陥が消失することも明らかにした。そして、光伝導が失われて暗伝導度が上昇する超高フルエンス領域（ $10^{-4}$  dpa 以降）でもやはりゼーベック効果は示さず、これはホッピング伝導が生じていることを裏付けた。

本実験のために構築したその場熱起電力測定装置は、あらゆる半導体や絶縁体、熱電材料の照射効果を調べることができ、特に、照射直後の過渡的な変化を見出すことができるため、放射線環境下で使用される熱電材料の照射効果研究や、イオン照射を用いた熱電材料の改質（熱電性能の向上や機能性付与など）を目指した研究へも応用できる。

## 関連する主な論文（投稿中含む）

3 章 “Proton-Induced Photoconductivity Increment and the Thermal Stability of a-Si:H Thin Film”, S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2114-2119.

- 
- 4 章 “Temporal Electric Conductivity Variations of Hydrogenated Amorphous Silicon Due to High Energy Protons”, S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, Journal of Non-Crystalline Solids, *in Press*.
- 5 章 “Anomalous Enhancement in Radiation Induced Conductivity of Hydrogenated Amorphous Silicon Semiconductors”, S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, *submitted to*.
- 6 章 “Temporal Donor Generation in Undoped Hydrogenated Amorphous Silicon Induced by Swift Proton Bombardment”, S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, Applied Physics Express 4 (2011) 061401.

# 目次

論文概要	i
第 1 章 序論	1
1.1 放射線環境下での半導体の利用と水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 半導体 . . . . .	1
1.2 半導体の耐放射線性 . . . . .	3
1.3 半導体材料の照射効果とは何か . . . . .	4
1.4 照射効果という観点からみた電気特性測定の意義 . . . . .	6
1.5 a-Si:H 半導体の特徴と本研究の主眼 . . . . .	7
1.6 本論文の構成 . . . . .	7
第 2 章 a-Si:H 半導体の性質	9
2.1 はじめに . . . . .	9
2.2 アモルファスシリコンと水素 . . . . .	9
2.3 アモルファス半導体の電子状態 . . . . .	11
2.4 a-Si:H 半導体の電気伝導 . . . . .	13
2.5 光照射劣化 . . . . .	14
2.6 a-Si:H 半導体の放射線照射効果と研究の動向 . . . . .	17
2.7 照射効果研究におけるその場測定的重要性：まとめにかえて . . . . .	22
第 3 章 高エネルギー陽子線照射による非ドープ a-Si:H 半導体の伝導度変化	23
3.1 はじめに . . . . .	23
3.2 試料 . . . . .	23
3.3 伝導度を変化させる要因 . . . . .	27
3.4 実験装置 . . . . .	30
3.5 高エネルギー陽子線照射による暗伝導度、光伝導度変化 . . . . .	33
3.6 伝導度変化についての考察 . . . . .	38
3.7 まとめ . . . . .	41
第 4 章 放射線照射による a-Si:H 半導体の伝導度変化と依存パラメータ	43
4.1 はじめに . . . . .	43

4.2	自己イオン照射による暗伝導度、光伝導度変化 . . . . .	43
4.3	高エネルギー電子線照射による暗伝導度、光伝導度変化 . . . . .	51
4.4	解析 . . . . .	52
4.5	熱回復効果について . . . . .	57
4.6	まとめ . . . . .	60
第 5 章	a-Si:H 半導体の放射線誘起電気伝導	61
5.1	はじめに . . . . .	61
5.2	実験 . . . . .	64
5.3	10 MeV 陽子線による RIC . . . . .	66
5.4	高フルエンス領域での非ドーパ a-Si:H の伝導メカニズム . . . . .	73
5.5	10 MeV 陽子線照射による光照射挙動の変化 . . . . .	76
5.6	まとめ . . . . .	83
第 6 章	陽子線照射による a-Si:H 半導体のゼーベック係数変化	87
6.1	はじめに . . . . .	87
6.2	実験 . . . . .	90
6.3	3.0 MeV 陽子線照射後の非ドーパ a-Si:H の熱起電力 . . . . .	92
6.4	陽子線照射による非ドーパ、n 型 a-Si:H のゼーベック係数変化 . . . . .	95
6.5	ドナー型欠陥の起源 . . . . .	97
6.6	まとめ . . . . .	100
第 7 章	自己イオン照射による a-Si:H の電子輸送機構変化	101
7.1	はじめに . . . . .	101
7.2	超高フルエンス領域における半導体特性の変化 . . . . .	104
7.3	電気特性変化から考えられる電子輸送機構の遷移 . . . . .	109
7.4	放射線照射による非ドーパ a-Si:H の水素結合状態変化 . . . . .	113
7.5	まとめ . . . . .	116
第 8 章	総括	119
8.1	本研究で構築したその場測定系 . . . . .	119
8.2	本研究で明らかになったこと . . . . .	119
参考文献		123
謝辞		129
成果一覧		131

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 放射線環境下での半導体の利用と水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 半導体

高エネルギー物理学や宇宙開発の進展、多様化などが社会や科学技術に及ぼしている影響は甚大であり、それに伴って半導体デバイス（半導体素子）にも高い環境性、耐放射線性が要求されるようになってきている。

スイスのジュネーブ郊外に建設され、2008 年 9 月に稼働を開始した大型ハドロン衝突加速器 (Large Hadron Collider: LHC) や、2008 年 12 月より供用を開始した茨城県那珂郡東海村にある J-PARC (Japan Proton Accelerator Research Complex) などに代表されるように、加速器の大型化、高エネルギー化が進んでおり、加速器周辺機器が曝される放射線環境も過酷なものとなっている。もちろん、そうした加速器周辺機器には半導体デバイスや集積回路が多数用いられており、これらを守るためには多くの遮蔽設備や、特別な配置設計が必要となる。加えて、粒子線検出器自身にも耐放射線性が要求されており、Si 系半導体検出器の放射線耐性強化研究や、耐放射線性材料を用いた粒子線検出器の開発が進められている [1–3]。また、国際プロジェクトとして進められている国際熱核融合実験炉 (International Thermonuclear Experimental Reactor: ITER) では、表 1.1 に示したような高強度の  $\gamma$  線環境下での炉内遠隔保守装置や観察装置の使用が想定されており、これらには 100 MGy という従来の技術ベースを大きく上回る耐放射線性が要求されている [4]。

他方では、宇宙開発事業が目覚ましく進められており、通信、放送、気象、測位、資源探査、地球観測など、人工衛星はもはや社会にとって不可欠な存在となった。学術的にも、国際宇宙ステーション (International Space Station: ISS) が大規模な国際プロジェクトとして稼働している他、太陽系や宇宙の起源を探求するための科学衛星や探査機の開発、宇宙空間や無重力の環境を利用した実験研究などが行われており、今後とも実用、学術の両面において宇宙開発が活発に進められていくことは間違いない。しかし、そのような人工衛星の高機能化に伴って、必要とされる電力量は膨大になってきており、太陽電池や蓄電池の大容量化が進められているが、単純な大容量化は高重量化や高コスト化という問題に繋がる。これを解決するために、例えば宇宙用太陽電池においては、高効率化、軽量化、耐放射線性の向上が求められており、特に耐放射線性に関しては、地球を取り巻く放射線帯であるヴァン・アレン帯を通過するような楕円軌道や太陽近傍では注意を払う必要がある。表 1.2 に示すように、宇宙空間における放射線場



表 1.1 原子炉や核融合炉における放射線環境。文献 [4, 5, 12] を参考にまとめ直した。

	原子炉（軽水炉）		核融合炉（トカマク）		
	炉心	格納容器内	第一壁 ブランケット	真空容器	クライオス タット周辺
中性子 [n/(cm <sup>2</sup> ·s)]	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>14</sup>		>10 <sup>11</sup> *2	>10 <sup>8</sup> *2	>10 <sup>8</sup> ~10 <sup>1</sup> *2
γ 線 [Gy/h]	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>8</sup>	5×10 <sup>5</sup> Gy *1	>10 <sup>4</sup> *3	>10 <sup>3</sup> *3	>10 <sup>3</sup> ~10 <sup>1</sup> *3
損傷速度 [dpa/s]	10 <sup>-6</sup>		10 <sup>-6</sup>		

\*1 40 年の積算値。 \*2 運転中、γ 線含む。 \*3 運転停止時。

表 1.2 宇宙用材料に影響を及ぼす放射線 [6]。フルエンスの絶対値は時期的に 2 桁程度変動する場合があるが、各線種間の比率はおおよそ保たれる。

放射線源	線種	フルエンス [/(m <sup>2</sup> ·s·Sr)]	エネルギー範囲 [eV]
捕捉放射線 (ヴァン・アレン帯)	電子	10 <sup>11</sup>	10 <sup>4</sup> ~2×10 <sup>6</sup>
	陽子	10 <sup>11</sup>	10 <sup>5</sup> ~10 <sup>6</sup>
	α 線	10 <sup>9</sup>	1~2×10 <sup>6</sup>
太陽宇宙線	電子	10 <sup>6</sup>	10 <sup>5</sup>
	陽子	10 <sup>8</sup>	>10 <sup>7</sup>
	α 線	10 <sup>7</sup>	>10 <sup>7</sup>
	Fe	10 <sup>3</sup>	>10 <sup>7</sup>
	C	10 <sup>4</sup>	>10 <sup>7</sup>
銀河宇宙線 (静止軌道上)	電子	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
	陽子	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>
	α 線	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>
	Fe	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>
	C	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>20</sup>

は決して一様ではなく、ひと括りに「宇宙」といっても、人工衛星がさらされる環境に応じて様々な半導体デバイスを適用していかなければならない。

このように、放射線環境下で動作する半導体デバイスはますます増えていくことが予想されるが、一般的に、半導体デバイスは放射線に対して脆弱であると言われており、従来は低線量域での利用に限定するか、遮蔽構造を施して過剰な放射線曝露を回避するための措置が施されてきた。しかしながら、今後表 1.3 に記したような高放射線場において半導体デバイスを積極的に利用していくためには、放射線照射下

表 1.3 高放射線場で機能する半導体デバイスと耐放射線性強化の利点、目的。太字は水素化アモルファスシリコン半導体の適用が期待されるもの。

例	利点、目的
原子炉内、加速器建屋内で稼働する機器類 (光センサ、放射線検出器)	低コスト化、小型化
上記機器類の検査ロボット (光センサ、放射線検出器)	人体被ばく低減、検査期間短縮、稼働中検査
人工衛星中の機器や太陽電池 (特にヴァン・アレン帯、太陽近傍)	惑星探査衛星、電波天文衛星
核融合炉内プラズマ診断用光検出器	プラズマ温度、混入不純物診断

での半導体特性や、暴露線量の増加に伴う特性変化についての系統的な研究を行い、それらの知見をもとに耐放射線性向上への指針を得て、耐放射線性半導体デバイスの開発を進めていかなければならない。そしてそれと同時に、ミクロな視点からも照射効果を研究してメカニズム解明を目指すことは、耐放射線性デバイスの開発という実用面からだけでなく放射線物理学という学術的観点からも極めて重要である。

本研究の焦点となる水素化アモルファスシリコン (Hydrogenated Amorphous Silicon: a-Si:H) 半導体は結晶シリコン (Si) と比較してエネルギーギャップが大きく、光吸収係数が高い、成膜が容易、省資源（薄膜型）で軽量、大面積化が容易、低コストであるといった産業的、技術的利点を持っており、液晶パネルの薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT)、太陽電池、光センサ、複写機の感光ドラムなどに用いられている。また、X 線イメージング用素子としても利用されており、放射線検出器への応用も行われている。a-Si:H 半導体は、非晶質構造であることから耐放射線性が高いと考えられており、高放射線場で機能する光デバイス [7]、太陽電池 [8,9]、粒子検出器 [10,11] などへの応用が期待されている。

## 1.2 半導体の耐放射線性

「半導体の耐放射線性向上」と言うと、半導体材料の耐放射線性向上、半導体デバイスの耐放射線性向上、そして集積回路の耐放射線性向上という 3 つの段階が混合されていることに注意が必要である。1 点目については、材料の耐放射線性は物理的な性質で決定されるため、不純物制御による耐放射線性の向上という方法もあるが、実質的には耐放射線性の高い材料に取りかえることを意味する。集積回路上ではほとんど Si が利用されているが、太陽電池や光検出器、発光デバイスのほか、高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor: HEMT) やヘテロ接合バイポーラトランジスタ (Heterojunction Bipolar Transistor: HBT) といった高周波デバイスでは、III-V 族半導体や II-VI 族半導体、アモルファス半導体などが用いられており、耐放射線性の高い半導体材料を見出すことが重要となる。

2 点目は、半導体デバイスの構造を変化させることによって耐放射線性の向上を図ることを意味し、例えば SOI (Silicon On Insulator) 構造などがその例として挙げられるが [12]、一般的にキャリア濃度を高めることで耐放射線性は向上することが知られている。また、デバイス単体のサイズが小さくなればなる

ほど累積線量効果 (Total Dose Effect: TDE) に対しては強化されるため、最新の集積回路ほど累積線量効果に対しては強い。逆に、ひとつの高エネルギー粒子線によって電子回路上のエラーやメモリ反転などを引き起こすシングスイベント効果 (Single Event Effect: SEE) に対しては、デバイスのサイズが小さいほど脆弱になることが知られており [13]、シングスイベント効果に耐性を持たせるための冗長回路の設計などが必要になる。これが3点目である。

放射線環境下で動作する半導体デバイスや集積回路には何らかの遮蔽構造や、放射線による誤動作に対応するための補償回路などが組み込まれており、それらは装置全体の重量や体積の増加、そしてコストの増加を招く。本研究では半導体材料 (a-Si:H 半導体薄膜) の照射効果を調べたが、半導体材料自身の耐放射線性を明らかにし、耐放射線性向上への指針を得ることが重要なのは、それらをもとに最適な遮蔽構造を提案することで過剰な遮蔽設計による高コスト化を避け、装置の軽量化を図ることが可能になるからである。宇宙用太陽電池を例にとると、表面には低エネルギー陽子線による損傷を防ぐためのシールド層 (カバーガラス) が施されており、これが太陽電池の薄膜軽量化やフレキシブル性を妨げる要因になっているが、太陽電池材料の耐放射線性が高ければ、シールド層を薄くすることができる上、場合によってはシールド層自身が不要になる可能性がある。

### 1.3 半導体材料の照射効果とは何か

ここで、「半導体材料の照射効果」について考える。

一般的には、放射線照射された半導体材料内で起こる変化ということになるが、半導体の材料としての物性変化と半導体デバイスの特性変化をうまく関連付けることが半導体の照射効果研究における大きな目的のひとつであり、それを鑑みたとっても正確に定義するためには、放射線照射に伴う材料の構造変化と半導体特性変化の関連性について考察する必要がある。

結晶固体に放射線が入射すると、固体内で照射欠陥が生成し、照射量の増加とともに構造不規則性 (Structural Disorder) が増大していく。1次元の欠陥である点欠陥、つまりフレンケル対 (空孔と格子間原子のペア) に始まり、点欠陥の密度が増えるにつれ複合欠陥や2次元の欠陥である積層欠陥 (Stacking Fault) が生成し、さらには空隙 (Void) が生成して、やがてはアモルファス化が起こる。イオン注入の場合には、注入された原子が集まってナノ結晶を生じる場合がある。構造不規則性の増大とともに生じるこれらの構造変化を調べることで、すなわち、どのような放射線が、どの程度の量によって、どのようなメカニズムで、どのように構造を変化させるのか、そして、それに伴ってどのような材料物性の変化が生じるのかを系統的に明らかにすることが、照射効果研究の主たる目的である。研究の対象となる材料物性の変化は、欠陥の蓄積に伴う機能性の喪失であったり、特殊な構造の創製による改質であっても構わない。

照射効果研究においては、構造不規則性の増大を観測することが第一義的な目標になることから、照射した材料の結晶性を調べるのが重要となる。結晶性を調べる方法としては、X線回折法 (X-Ray Diffraction: XRD)、チャネリングラザフォード後方散乱法 (Channeling Rutherford Backscattering Spectroscopy: c/RBS)、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)、ラマン散乱法 (Raman Scattering Spectroscopy) などがあり、これらを複合的に使い、時には特殊な改良を施しながら、照射効果の研究が数多く行われてきた [14, 15]。構造不規則性は必ずしも照射量に比例して増大するわけではない。構造不規則性の変化とある材料物性の変化、例えば機械特性、熱特性、電気特性、磁気特

性、光学特性の関連性を明らかにすることは、放射線による機能創製や耐放射線材料の開発には不可欠であるといえる。

一方、半導体特性という材料物性の放射線照射効果を考えるにあたっては、何よりもまず、半導体特性の構造敏感性に対して注意を払わなければならない。半導体としての基本的性質のひとつは、微量の不純物を添加（ドーピング）することによって何桁にもわたって電気伝導度を変化させられることである。このような伝導度制御、あるいは伝導型（pn）制御を可能にしているのは電子のバンド構造であるが、このバンド構造を利用した電子輸送（バンド伝導）は、禁制帯に存在する局在準位に大きく影響される。pn 制御自体、不純物ドーピングによる浅い準位の生成に基づいて行われているが、放射線照射による構造不規則性の増大は、主にバンド間に何らかの局在準位を形成するという形で半導体特性に影響を及ぼす。具体的な現象については本章以降で説明していくが、ここで言及したいことは、バンド間準位の形成や蓄積といったバンド構造への影響は 1 次元的な欠陥によって十分に引き起こされる、という点である。

図 1.1 は、照射量の増加に伴って生じる材料中の構造不規則性の増大とその評価方法についてまとめたものである。結晶性を調べる XRD、c/RBS、TEM、ラマン散乱法などは、照射欠陥が多量に蓄積しているような条件においては有用であるが、そのように積層欠陥やボイドが蓄積し、アモルファス化が起これば構造不規則性が増大しているような状況では、もはやバンド構造が定義できないほどに系が乱れてしまっており、半導体特性は全く現れないだろう。例えば、結晶 Si の放射線照射による構造不規則性の増大を調べることはもちろん可能だが、それは結晶 Si という材料の照射効果ではあっても、Si 半導体の照射効果であるとはいえない。実際、結晶 Si の 10 MeV 陽子線に対するアモルファス臨界線量が  $3.6 \times 10^{19} / \text{cm}^2$  であるのに対し、単結晶 Si 太陽電池は、これよりも 5 桁程度低い照射量で完全に発電特性を喪失してしまう。半導体材料の照射効果は、半導体デバイスが機能しうる範囲（放射線照射条件）での材料特性の変化と定義されるべきである。これは図 1.1 に示しているように、照射によって起こるさま

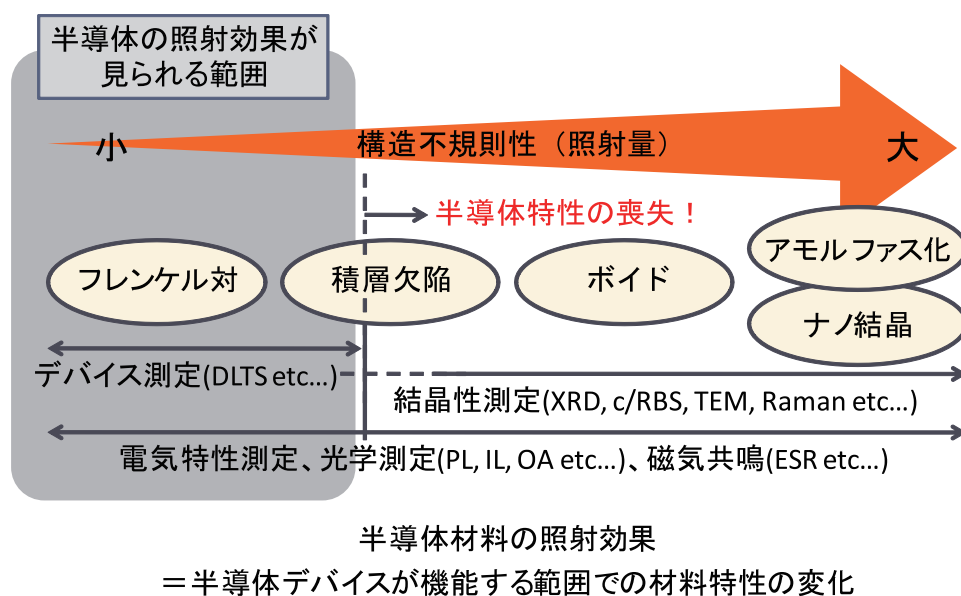


図 1.1 放射線照射効果とその評価方法。

ざまな変化のうちの構造不規則性の蓄積がかなり小さい領域に限定される。従って、半導体特性という性質に着目するのであれば、上記のような結晶性を調べる手段はほとんど役に立たないことになり、電気特性測定や光学測定、磁気共鳴といった、構造不規則性の変化に対して非常に敏感に反応するような測定手段を用いなければならない。

## 1.4 照射効果という観点からみた電気特性測定の意義

半導体特性が照射欠陥に対して非常に敏感に反応することを利用すれば、結晶性評価では見出すことができないような微小な構造不規則性の蓄積を観測するための手段となり得る。例えば、半導体デバイスの照射効果を調べる手段として DLTS 法 (Deep Level Transient Spectroscopy) があるが [16]、これは欠陥準位を特定する測定方法として非常に優れており、導入された欠陥の活性化エネルギーから欠陥構造を推測することが可能である。しかし、デバイス測定を実施するためには、デバイス作製のための装置と技術を要することや、デバイスの初期特性が照射効果にも影響を与えること、界面の影響があり得ることを考慮する必要がある。

一方、フォトルミネッセンス (PhotoLuminescence: PL) やイオンルミネッセンス (Ion Luminescence: IL)、光吸収 (Optical Absorption: OA) といった光学測定、電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) や核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) といった磁気測定では、デバイス構造を構築する必要がなく、原則としてどのような試料に対しても評価が可能である。電気伝導度測定やホール係数測定といった電気特性測定では、表面に何らかの電極を施す必要があるものの、試料の構造は非常にシンプルであり、構造の複雑さに伴う解析の困難はあまりない。

本研究では、半導体の照射効果を調べる手段として電気特性測定を用いたが、これには次のような意義と利点がある。

- 半導体材料としての基本特性であり、得られた知見そのものが実用上有意義である。
- 構造変化に対して敏感であるため、結晶性測定では変化を見出せないような低線量域 ( $10^{-9}$  dpa 未満) でも変化が観察できる。
- 照射条件によらず測定できるため、低線量域から高線量域までの広い線量域にわたる変化を連続的に観察できる。
- 測定系が構築しやすく、その場測定などの応用が可能である。
- 半導体特性に密接に関わる移動度、キャリア寿命といった微視的な物性値の変化も求められる。

一方、以下のような欠点もある。

- 微視的測定ではないため、具体的にどのような構造変化が生じているかはわからない。
- DLTS 法などのように欠陥準位を特定することはできない。

電気伝導度の変化は、照射によって生じる様々な変化が重畳した現象として現れるため、単に電気伝導度の変化を調べるだけでは照射効果に関する詳細な情報を得ることはできない。外的なキャリア注入や温度などを必要に応じてパラメータとして扱うことで、得たい情報をうまく抽出してやるのが肝要となる。

## 1.5 a-Si:H 半導体の特徴と本研究の主眼

本研究のターゲットである a-Si:H 半導体は、一般的な半導体（シリコン：Si、ゲルマニウム：Ge、ガリウムヒ素：GaAs など）とは異なる様々な特徴を有している。第一の特徴として挙げられるのは、非晶質（アモルファス）構造でありながら半導体特性を示すことであり、照射効果研究においては、アモルファス構造をもつ材料に放射線照射を行うと、どのような構造不規則性が生じるのか、という点が興味深い。もちろん、アモルファスといっても半導体特性を発現するためのバンド構造を有しているわけだから、バンド間に何らかの欠陥準位が生成していくことにより、徐々に半導体特性を喪失していくものと予想される。

しかしながら、次章で説明するように、a-Si:H 半導体のバンド構造では禁制帯を明確に定義することはできず、移動度端を両端とする移動度ギャップ内には、裾状態と呼ばれるエネルギー的に連続した局在準位が存在する。それに加えて、 $10^{15} \sim 10^{16} / \text{cm}^3$  程度存在する欠陥（ダングリングボンド）に起因する準位（状態密度）がフェルミ準位付近に存在するため、これらが照射によってどのように変化するかを考える必要がある。ただし、欠陥密度が限りなく低減されているような一般的な結晶半導体と比較すると、欠陥の蓄積に対する半導体特性の変化は鈍感であると予想される。

このようなバンド構造をもつ a-Si:H 半導体の電気伝導度は、不純物ドーピングを行っていない状態では  $10^{-10} \text{ S/cm}$  程度とあまり高くないが、移動度端付近でキャリアが輸送されるバンド伝導によって支配されているため、例えば光照射により非平衡キャリアを注入すると、電気伝導度は急激に上昇する。このような電気伝導特性が照射によってどのように変化するかを調べ、バンド構造にどのような変化が生じているかを明らかにすることが、本研究の出発点となっている。

そして、a-Si:H 半導体特有の性質としてもっとも興味深いのは、光照射劣化（Staebler-Wronski 効果）と呼ばれる、可視光照射による欠陥生成現象である。これは、欠陥生成のしきい値エネルギーが非常に低いことを意味しており、光照射劣化は  $150 \sim 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  の熱処理を行うことで完全に回復させることができる。これは光照射による欠陥生成とその回復過程が可逆的であり、両者とも準安定な状態であるからだと考えられるが、それでは、可視光よりも遙かに高いエネルギーを持つ放射線を照射した場合はどのような変化が生じるであろうか。光照射劣化と異なる現象が生じるのは容易に想像できるが、生じる欠陥種やその熱回復特性がどのようなになるかを調べることで、光照射劣化との類似性、相違性を明らかにすることができる。

## 1.6 本論文の構成

本論文は 8 章から構成されている。

まず、1 章では、研究背景や研究の概要について説明した。2 章では、本研究の主題となる a-Si:H 半導体の照射効果を明らかにするために理解しておくべき基本的な性質について概説する。

3 章では、最初の実験試料や実験装置の説明を行い、高エネルギー陽子線照射による非ドーピング a-Si:H の暗伝導度（電気伝導度）、光伝導度（光誘起電気伝導）の変化について述べる。また、これらの変化が何に起因しているのか、特に、低フルエンス領域で現れる「伝導度の異常上昇」について、詳しく議論する。

4章では、様々な粒子線による非ドーブ、n型、p型 a-Si:H の暗伝導度、光伝導度の変化を包括的に調べた結果を示し、伝導度の変化がどのようなパラメータに支配されているかについて明らかにする。

5章では、放射線照射下にある a-Si:H 半導体の伝導度、すなわち放射線誘起電気伝導 (RIC) に注目する。a-Si:H 半導体の RIC に対して一般的な半導体で見られる RIC と同様の解釈を与えても良いかどうかを明らかにし、RIC と光伝導の類似点、相違点などを議論した上で、RIC のメカニズムを解明する。

6章では、3～5章において現れた「伝導度の異常上昇」の原因を解明するために、高エネルギー陽子線照射に伴う a-Si:H 半導体のゼーベック係数変化について調べた結果をまとめた。本実験を遂行するために、本研究ではその場熱起電力測定装置という非常にユニークな測定系を構築した。これは他の様々な半導体材料に対しても同様に適用することが可能であり、半導体の照射効果に対して新たな知見を見出し得るものである。

7章では、a-Si:H がもはや半導体特性を示さなくなる条件にまで観察範囲を広げ、a-Si:H の主たる電子輸送機構がバンド伝導からホッピング伝導へと遷移することを明らかにする。そして、a-Si:H の電気伝導が放射線照射によってどのように変化するのかについては、本章における考察でほとんど全て明らかになったということを述べる。

最後に、8章において本論文の総括を行う。

## 第 2 章

# a-Si:H 半導体の性質

### 2.1 はじめに

本章では、水素化アモルファスシリコン半導体の放射線照射効果を調べるに先だって、理解しておくべき基本的な性質について述べる [17, 18]。水素化アモルファスシリコン半導体は光照射劣化といった特徴的な性質を有しており、一般的な半導体の性質との類似点、相違点について把握しておかなければならない。章の後半 (2.6 節) では、放射線照射効果に関するこれまでの研究の動向や、現在理解されているいくつかの知見について述べる。

### 2.2 アモルファスシリコンと水素

#### 2.2.1 アモルファス状態と欠陥

周期的な配列を持たず、長距離秩序をもたない原子の結合構造をアモルファス状態と呼ぶ。しかし、気体状態のように原子が全く乱雑に存在しているのではなく、液体状態に類似した短距離秩序を有している。これは微結晶の集まりとは完全に異なっており、連続ランダムネットワーク (Continuous Random Network: CRN) とも称されるように、原子同士は何らかの結合をしてはいるものの、その結合距離や結合角は幅を持ち、配位数は必ずしも一定ではない。微結晶と CRN の大きな違いは不純物原子の取り込み方で、結晶では構造の拘束条件が強いために母体結晶原子と同じ配位数でしか不純物原子を組み込めないのに対し、CRN では容易に異なる配位数で不純物原子を取りこむことができる。このことは、アモルファス半導体においてはドーパントの活性化率と関係しているが、それは後に詳述する。

共有結合で原子が結びついているアモルファス半導体では、アモルファスといえども原子がランダムに配位しているのではなく、大部分の原子は  $8 - N$  則に従って結合している。従って、このような  $8 - N$  則を満たす短距離秩序が破れているものを欠陥と呼ぶ。最も一般的で単純な欠陥は結合手がひとつだけ余っている状態、すなわち  $8 - N$  則で決まる配位数よりひとつ配位数の少ない状態で、このような未結合手をダングリングボンド (Dangling Bond: DB) という。

結晶における最も単純な欠陥は、空孔 (Vacancy) や格子間原子 (Interstitial) である。4 配位結合しているダイヤモンド構造の Si 結晶を例にとってみると、原子が 1 個抜けるとそのまわりの 4 個の Si 原子が DB をもつようになる。アモルファス構造では、1 個の DB が孤立して存在する構造が可能で、そ



のような欠陥が最も一般的な欠陥であると考えられている。例えば、アモルファスシリコン (a-Si) では  $10^{19} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$  の DB が存在する。また、格子間原子に対応する浮遊結合 (Floating Bond、a-Si であれば 5 配位 Si) という欠陥も考えられるが、これはアモルファス中では極めて動きやすく、そのために消失してしまっていると言われている。

そのほか、中距離構造上での構造の乱れとして、空隙、相分離、柱状 (Columnar) 構造などがあり、これらもまたアモルファス半導体の特性に影響を与えていると言われている。

## 2.2.2 水素添加

水素を含まない a-Si は多量の欠陥 (主に DB) を含んでいるため、そのままでは半導体特性を示さないが、水素添加を行うことによって DB 密度を  $10^{20} / \text{cm}^3$  から  $10^{15} / \text{cm}^3$  程度まで減らすことができる。これは、添加した水素が SiH 結合を形成して DB を終端するためである。水素添加された a-Si は水素化アモルファスシリコン (Hydrogenated Amorphous Silicon) と呼ばれ、本論文では a-Si:H と表記するが、DB が十分に低減された a-Si:H には通常 10 at% 程度の水素が含まれている。もし a-Si 中の DB を終端するだけであれば、H 濃度は  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  (0.2 at%) 程度で足りるはずだが、実際に DB 密度を低減させるにはこの程度の水素添加が必要になる。これについては、大量の水素が 1 配位で結合することによって平均配位数が減少し、アモルファス構造の歪を緩和することによって DB 密度が減少するのではないかと考えられているが、明らかにはなっていない。

a-Si:H 薄膜を作成する方法としてはプラズマ CVD 法などが一般的であるが、表 2.1 に示すようにいくつかの方法がある。しかし、多くの場合  $\text{SiH}_4$  系分子を原料とし、何らかの手段で原料分子を分解することにより、シラン系反応核種 (広義でのラジカル) を生成する方法によっている。

表 2.1 a-Si:H 薄膜作製法の励起方法による分類。

励起方法	作製方法
電子	プラズマ CVD 法 (直流法、高周波法、マイクロ波法) リモートプラズマ CVD 法 (水素ラジカル法、励起種法)
光	直接光 CVD (低圧水銀灯法、エキシマレーザ法、キセノンランプ法) 水銀増感光 CVD 法
熱	熱 CVD 法、HOMOCVD 法
その他	反応性スパッタリング法、イオン化クラスタービーム法 CO <sub>2</sub> レーザ CVD 法、気相化学反応 CVD 法 ホットワイヤー CVD 法

## 2.3 アモルファス半導体の電子状態

例えば、IV 族元素から構成されるテトラヘドラル系では、各原子の持つ  $sp^3$  混成軌道が周辺原子の混成軌道と結合して結合性バンドと反結合性バンドを形成し、各原子が 4 つずつ持っている最外殻価電子が結合性バンドを満たして価電子帯 (Valence Band) を形成する。反結合性バンドは空の伝導帯 (Conduction Band) となる。価電子帯と伝導帯の間にはエネルギーギャップ (バンドギャップ) が存在し、バンドギャップを越えて価電子帯に励起した電子、あるいは伝導帯の正孔 (ホール) が電気伝導を担う。これはバンド伝導 (Band Conduction) と呼ばれる。

ここで、結晶半導体がアモルファスになることによって、バンド構造がどのように変化するかを考える。図 2.1(a) に示したような結晶半導体での鋭いバンド端は、原子配列の周期性と対称性を反映したものであり、アモルファス半導体の場合には存在しえない。結合角や結合長などの短距離構造の乱れ、二面角 (結合原子対に属する第 2 近接結合どうしが、対の垂直射影面上でなす角度) やリング構造などの中距離的構造のゆらぎ等があると、バンド端はぼやけてしまう。アモルファス半導体のバンドでは、結晶半導体における価電子帯や伝導帯に相当する部分の状態密度の分布がぼけてしまい、特にバンド端付近ではエネルギーギャップ中にだれ込むような裾をひくようになる (図 2.1(b))。これを裾状態 (Tail State) と呼ぶが、やがては価電子帯と伝導帯の両方からのびてきた裾状態がギャップを埋め尽くして、状態密度のギャップが消失する。アモルファス半導体ではそのようなバンド構造を有していると考えられ、結晶半導体にみられるような状態密度のギャップは存在しない。

しかしながら、それでもアモルファス半導体は半導体的性質を持っており、例えば電気伝導は活性化型の傾向を示す。これはバンド伝導が生じていることを意味する。状態密度のギャップが存在しないにも関わらずバンド伝導を示すのは、裾状態内に存在する電子の波動関数が構造の乱れのために系の中でアンダーソン局在していて、これは局在状態 (Localized State) と呼ばれるが、この領域内のキャリアの移動度は極めて小さく、移動度のギャップ (Mobility Gap) が生じているからである (図 2.1(c))。この移動度ギャップの両側では電子の波動関数は系全体に広がっており、この状態密度内に存在するキャリアは高い移動度を有する。これは、広がった状態 (Extended State) と呼ばれる。広がった状態は、バンド構造において伝導帯と価電子帯のようなはたらきをもつ。この移動度の境界を移動度端 (Mobility Edge) と呼び、電子の波動関数はこの移動度端を境にして広がったり局在したりする。当然ながら、この移動度端もある一定の揺らぎをもつものと考えられる。

ここまで述べてきたアモルファス半導体の電子状態は、原子配列に長距離秩序が失われているものの、ある構成原子のまわりの化学結合状態、つまり配位数などはきちんと保たれているという仮定を置いていた。しかし、現実のアモルファス半導体においては、DB をはじめとした構造欠陥が存在する。これらは、移動度ギャップ中に局在した深い準位 (Deep Level) を形成するが、結晶中の欠陥のようにバンド間で決まった準位を取らずに、系の乱れに起因してある程度のエネルギー幅を有するものと考えられる。従って、アモルファス半導体のバンド構造は図 2.2 のようになる。

アモルファス半導体において、この DB に起因する深い準位は、たとえその密度が小さくともフェルミ準位近傍に位置するため、キャリア再結合などの非熱平衡過程に大きな影響を与える。 $10^{20} / \text{cm}^3$  程度の DB を有する水素を含まない a-Si では半導体特性を示さず、 $10^{15} / \text{cm}^3$  程度まで低減した a-Si:H が半導

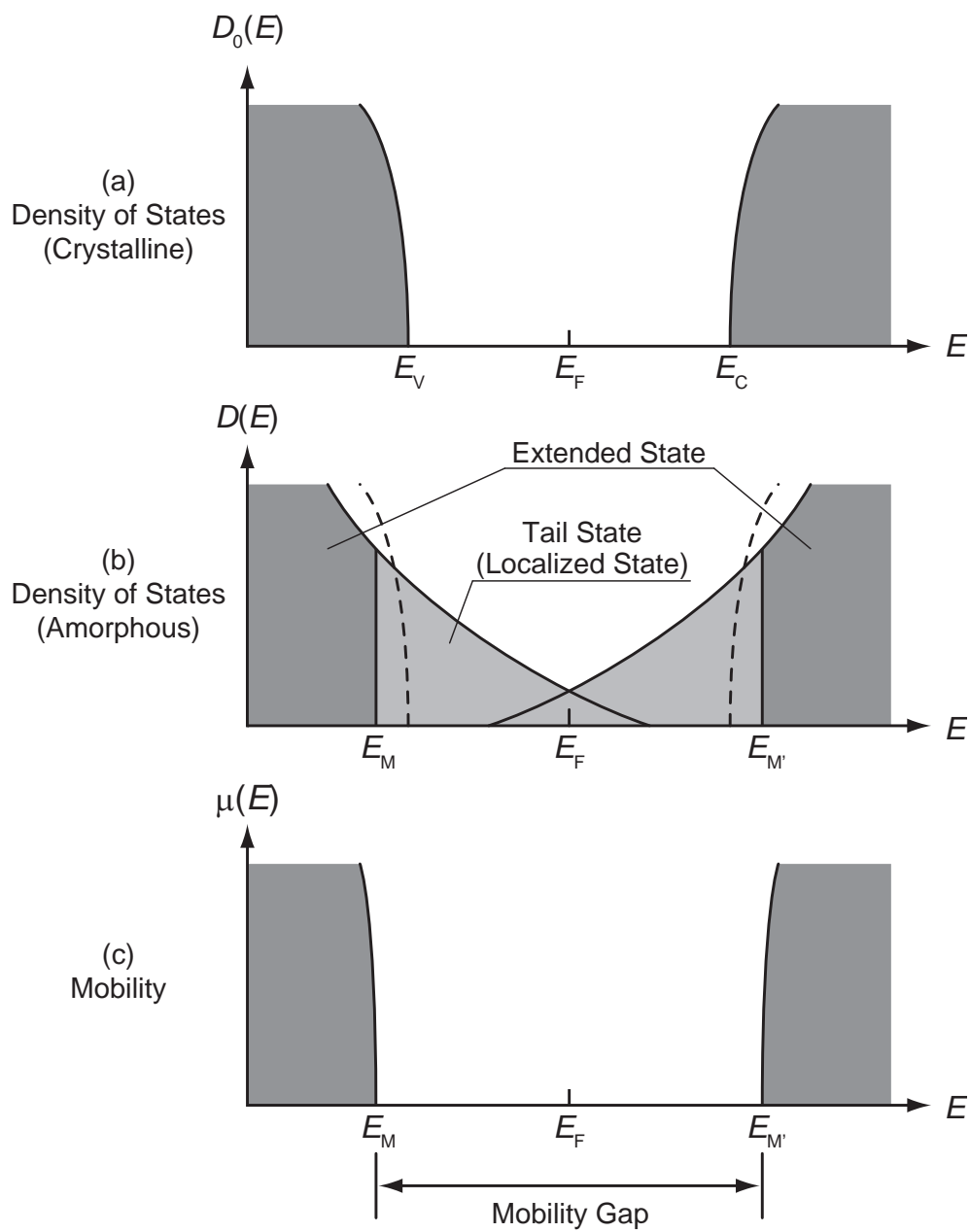


図 2.1 結晶半導体とアモルファス半導体のバンド構造の違い。(a) 結晶半導体の状態密度、(b) アモルファス半導体の状態密度、(c) 移動度のギャップ。

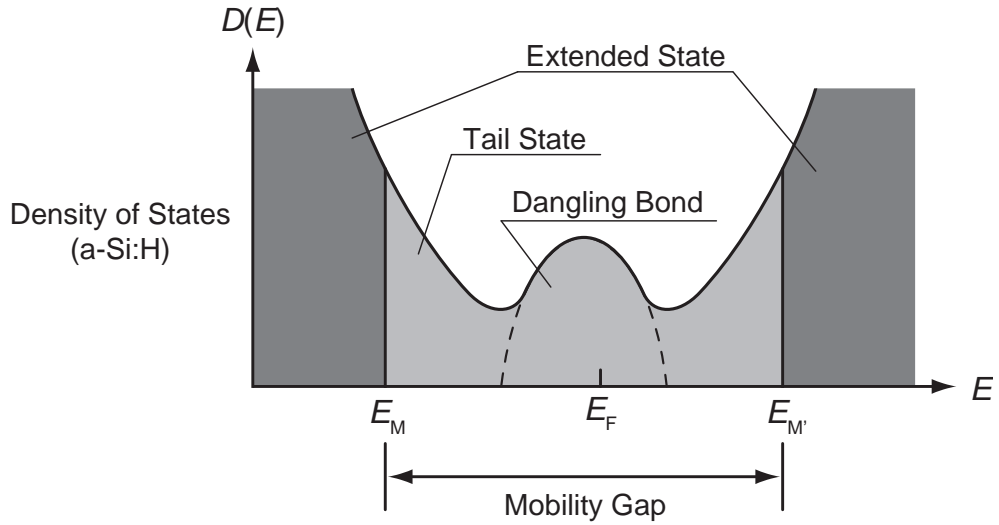


図 2.2 a-Si:H 半導体のバンド構造。

体特性を有するのはこのためである。

## 2.4 a-Si:H 半導体の電気伝導

ここからは、a-Si:H 半導体に限って話を進めることにする。

### 2.4.1 直流電気伝導度

アモルファス半導体における直流電気伝導度  $\sigma$  [S] は、室温付近では移動度端近傍での輸送によるバンド伝導に基づき、活性化型の温度依存性を示す。

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right) \quad (2.1)$$

ここで、 $E_\sigma$  は電気伝導度の活性化エネルギー [eV]、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度 [K] である。 $E_\sigma$  はフェルミ準位のエネルギーを与えるようにみえるが、フェルミ準位が複雑な温度依存性を有する場合は必ずしも正しくない。

### 2.4.2 不純物添加と伝導型 (pn) 制御

水素を含まない a-Si は不純物をドーピングしても電気伝導度を変化させることはできないが、a-Si:H はアモルファス構造を有しながらも、結晶半導体と同様にリン (P) とホウ素 (B) によるドーピングによってそれぞれ n 型と p 型の伝導を示すことが、1975 年に Spear と LeComber によって明らかにされた [19]。これは、水素添加によって DB 密度が低減され、移動度ギャップ内の局在準位密度が小さくなっているからである。

しかし、導入されたドーパント原子の全てがドナーやアクセプタとしてはたらくわけではなく、実際にドーパントとしてはたらく不純物原子の割合は低い。これをドーピング効率と呼ぶ。例えば、本研究で利用した n 型 a-Si:H の場合、導入されたリン (P) のドーピング効率は約 0.1 % であった。従って、ほとんどの P 原子はドナーとして電子を供給していない。これは、アモルファスでは配位数を変化させるような強い結晶場が存在しないので、局所的に存在する不純物原子は、 $8 - N$  則に従う配位数をもってネットワークに入る方がエネルギー的に安定だからである。従って、P 原子や B 原子は 3 配位の形で導入されやすい。そのように導入された P 原子や B 原子は移動度ギャップ内に局在準位を形成せず、ドナーやアクセプタとして電子や正孔を供給することができない。

### 2.4.3 光伝導と光感度

半導体に光を照射すると、価電子帯の電子が励起されて伝導帯に移り、非平衡キャリアとなる。この非平衡キャリアはある寿命をもって価電子帯ないしは伝導帯を伝搬し、電気伝導に寄与する。光照射によって生じた非平衡キャリアが引き起こす電気伝導を光伝導 (Photoconduction) と呼び、通常の熱平衡キャリアによる電気伝導を暗伝導 (Dark Conduction) と呼ぶ。

不純物ドーピングをしていない (非ドープの) a-Si:H の暗伝導度 (Dark Conductivity: DC) は  $10^{-10}$  S/cm 程度と低いが、光を照射すると数桁高い光伝導度 (Photoconductivity: PC) が生じる (例えば、 $100 \text{ mW/cm}^2$  の白色励起光で  $1 \sim 5 \times 10^{-5}$  S/cm 程度)。光照射時の電気伝導度 (光伝導度 + 暗伝導度) と暗伝導度の比を光感度 (Photosensitivity) と呼ぶが、a-Si:H は非常に高い光感度を有しており (例えば、上記の条件では  $10^5$  倍)、その性質を利用して光センサー用素子などへ応用されている。

## 2.5 光照射劣化

### 2.5.1 Staebler-Wronski (SW) 効果と熱可逆性

1977 年、Staebler と Wronski は a-Si:H に対して可視光照射を続けることによって暗伝導度と光伝導度が時間と共に減少していくことを見出した (図 2.3) [20]。この現象は、発見者の名前をとって Staebler-Wronski (SW) 効果とよばれている。SW 効果は、デバイス応用の際にデバイスパラメータが劣化するという重大な問題を引き起こすため、その原因究明と対策が研究されてきた。

SW 効果の原因は、光照射によって化学結合が切れて生じた Si の DB であると考えられている。電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) 測定を行うと、a-Si:H 中の DB は  $g$  値が 2.0055 の幅広い信号として観測される (99 ページ、図 6.9 参照)。光照射によってこの ESR 信号の  $g$  値や線幅は変化しないが、信号強度が増加する。これは Si の DB が増加していることを意味する。

光照射によって光伝導度が減少していく原因は、DB 密度の増加という事実を踏まえると次のように説明される。非ドープの a-Si:H では伝導帯の電子の移動度は価電子帯の正孔の移動度に比べて十分に大きいので、電流はおもに電子によって運ばれていると考えられる。光照射によって DB 密度が増大すると、フェルミ準位付近の深い準位が増大する。光照射時間の経過とともに深い準位の状態密度が増加すると、伝導帯に励起された電子の寿命が減少するために、光伝導度は減少していく。光伝導度は移動度とキャリア寿命の積に比例するが、光照射による移動度の変化は十分に小さいため、キャリア寿命の減少が光伝導

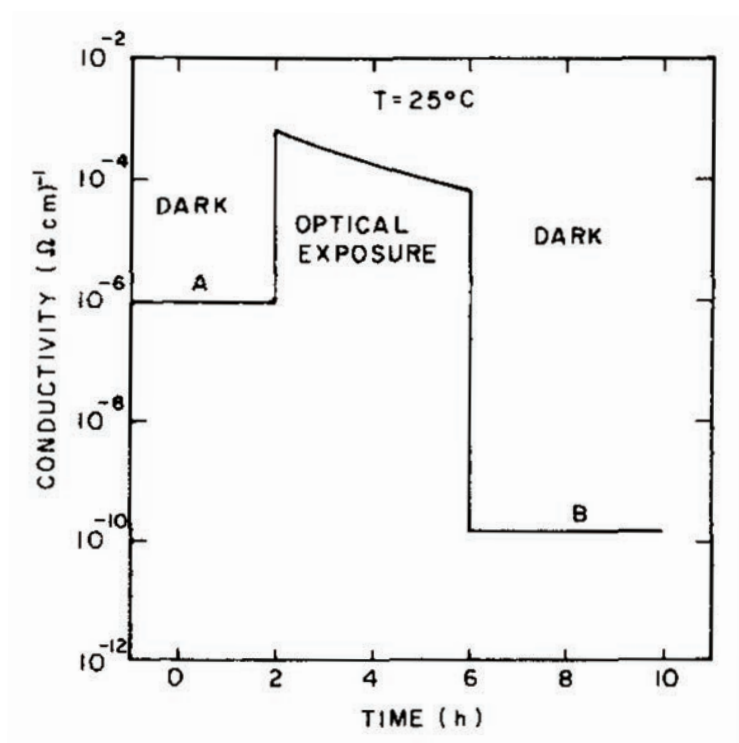


図 2.3 光照射劣化を世界で初めて示したグラフ。横軸 2 h から 6 h の間で光照射が行われており、照射前の暗伝導度 A は約  $1 \times 10^{-6}$  S/cm だったが、光照射後の暗伝導度 B は  $1 \times 10^{-10}$  S/cm と大きく減少している。また、光伝導度は光照射中徐々に減少していく。文献 [20] より抜粋。

度減少の主な原因である。また、光照射によって移動度ギャップ内の状態密度が増加すると、光照射前には移動度ギャップの中央より伝導帯側に近かったフェルミ準位が価電子帯の方向に移動し活性化エネルギーが増加するため、暗伝導度は減少するものと解釈されている。

そして、SW 効果によって起こる DB 密度の増加、光伝導度や暗伝導度の減少は、 $150 \sim 250$  °C の温度で熱処理を加えることで、光照射前の状態に戻すことができる。

## 2.5.2 SW 効果のメカニズム

SW 効果による DB 生成のメカニズムについては、多くの研究がなされているが、残念ながら未だ解明には至っていない。代表的なものに荷電欠陥モデル、Si-Si 結合切断モデル、不純物モデルなどがあるが、ここでは、もっとも有力であると考えられている Si-Si 結合切断モデルについて概説する。

有名な Si-Si 結合切断モデルは Stutzmann、Jackson、Tsai が提案した SJT モデルと呼ばれるものである [21]。a-Si:H 中の Si-Si 結合は、結晶 Si とは違い結合角や結合距離が一定ではなく、従って、結合エネルギーも一定にはならない。構造緩和を引き受けているような部分では Si 同士はかなり不安定に結合しており、結合エネルギーは非常に小さいものと考えられる。これを弱い結合 (Weak Bond) と呼ぶ。光照射によって電子と正孔が生じ、それらが非輻射再結合で消失する際に放出されるエネルギーがフォノンとなり、弱い Si-Si 結合が切断されて DB が生成すると考えたのが SJT モデルである。このモデルで

は、DB 密度の時間的変化は時間の  $1/3$  乗に比例することになる。 $1/3$  乗則は光照射時間と光強度のかなり広い範囲にわたる変化に対して適用できることが分かっているが、作製方法の異なる試料に対しては  $t^{1/4}$  に近い時間変化が観測されたり [22]、光強度が強くかつ照射温度が室温より高い場合には  $t^{3/2}$  の変化が現れることなどが報告されており [23]、必ずしもうまく説明できるわけではない。

一方、Redfield らは、次のようなレート方程式からも実験結果がよく説明できることを示した [24]。DB に変わり得る前駆体の密度を  $N_t$  で表わし、DB の密度を  $N_s$  とすると、前駆体のままでいる  $N_t - N_s$  に比例して DB は生成され、 $N_s$  に比例して前駆体に戻るであろう。これらの生成と消滅の過程は光励起キャリアの再結合で起こると考え、再結合確率  $R$  に比例したレートを仮定する。

$$\frac{dN_s}{dt} = c_1 R(N_t - N_s) - c_2 R N_s = c_1 R N_t - (c_1 + c_2) R N_s \quad (2.2)$$

ただし、 $c_1$  と  $c_2$  は定数である。アモルファス物質中のキャリアや水素の動きなどに、 $t^{-\alpha}$  で変化するような分散型伝導に関係した係数がしばしば現れることから、ここでも  $c_1$  や  $c_2$  が  $t^{-\alpha}$  の時間因子を含むものとして、

$$\frac{dN_s}{dt} = t^{-\alpha} \{c'_1 G N_t - (c'_1 + c'_2) G N_s\} \quad (2.3)$$

と書き換える。ただし、 $R$  はキャリアの生成率  $G$  に比例するものとし、 $c'_1$ 、 $c'_2$  は  $c_1$ 、 $c_2$  とは異なる定数である。この解は伸張型指数関数  $\exp(-t^\beta)$  を使って、

$$N_s(t) = N_s(\infty) - (N_s(\infty) - N_s(0)) \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \quad (2.4)$$

で与えられる。ただし、 $N_s(0)$  は光照射前の DB 密度であり、

$$\beta = 1 - \alpha \quad (2.5)$$

$$N_s(\infty) = \frac{c'_1}{(c'_1 + c'_2) N_t} \quad (2.6)$$

$$\tau = \left\{ \frac{\beta}{(c'_1 + c'_2) G} \right\}^{1/\beta} \quad (2.7)$$

である。

ここでいう「前駆体」とはどのような構造であろうか。光照射によって弱い Si-Si 結合が切れたとしても、そのままの状態ですたつの向き合った DB が生成されるわけではない。もしこのような状態でふたつの DB が存在すれば、交換相互作用によって ESR 信号の線幅は狭くなると期待されるが、光照射によって生成した DB は光照射前と同じ ESR 信号を示す。従って、ふたつの DB が引き離されるような過程が介在しており、それが起こり得る構造が前駆体なのではないかと考えられる。

Street と Winer は、H 原子の移動を媒介として、弱い Si-Si 結合の切断によって生じたふたつの DB が安定化する過程を、図 2.4 のように考えた [25]。つまり、切断された弱い Si-Si 結合とその近傍にあった Si-H とが H と DB を交換し、安定化するというものである。この考えに従えば、H 原子密度が弱い Si-Si 結合と比べて十分に大きければ、光照射によって生成する DB の密度は、あらかじめ存在する弱い Si-Si 結合の密度によって決まることになる。

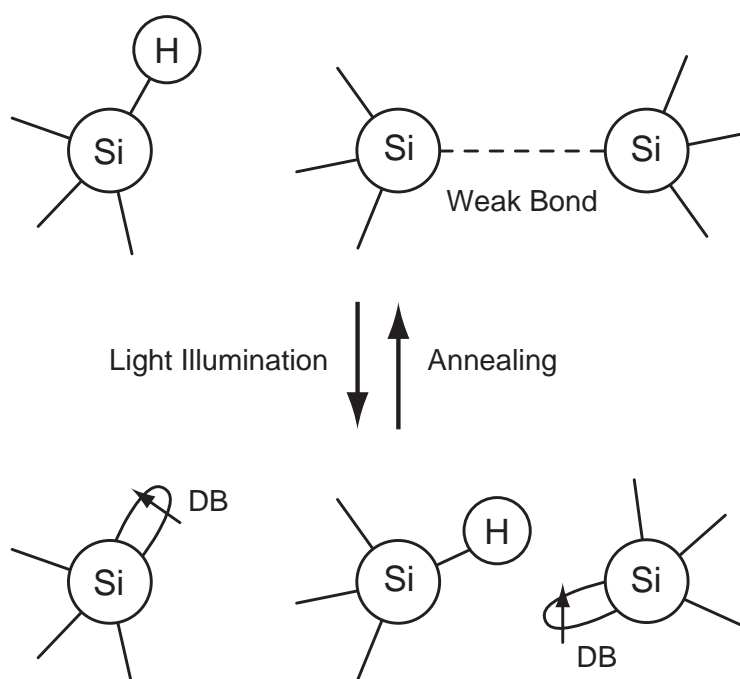


図 2.4 欠陥の前駆体が 2 つの DB になる概念図。

このような Si-Si 結合切断モデルを基礎として、現在ではより詳細なモデルの構築が行われている。例えば、水素衝突モデル (Hydrogen Collision Model) [26]、欠陥プールモデル (Defect Pool Model) [27]、浮遊結合モデル (Floating Bond Model) [28] といったものが提案されており、いずれも実験結果をそれなりにうまく説明できることが示されているが、モデルの妥当性を明確に証明するような実験結果は今のところ得られていない。

## 2.6 a-Si:H 半導体の放射線照射効果と研究の動向

このように、a-Si:H の光照射劣化に関しては数多くの研究が行われており、かなりの理解が得られている。そして、今も多くの研究者らによってメカニズム解明への努力が精力的になされている。それに対して、本研究の主題である放射線照射効果に関しては、いくらかの研究が行われているものの、あまり詳しくは理解されていないのが現状である。ここでは、現在理解されている事実について、特に暗伝導度や光伝導度、欠陥密度に関する報告を中心に概説する。また、a-Si:H デバイスの照射効果についても説明する。

### 2.6.1 高エネルギー電子線照射効果、イオン照射効果

もともと、半導体中の欠陥種を同定するために、高エネルギー電子線照射によって意図的に欠陥を導入するという手法がよく用いられているという背景もあってか、高エネルギー電子線照射による a-Si:H の暗伝導度や光伝導度、欠陥密度の変化を調べた研究は比較的多い [29–33]。多くの場合、電子線によ



て生じた欠陥 (DB) が蓄積し、暗伝導度や光伝導度が減少することを報告している。例えば、Danesh らは 18 MeV 電子線照射による光伝導度の変化を調べ、光伝導度の減少が 180 °C の熱処理によって 100 % 回復することを報告した [34]。彼らは、これら一連の光伝導度の挙動が、SW 効果に見られる変化とかなり類似していることから、電子線照射効果は SW 効果と基本的には同様のものであると結論している。しかしながら、光伝導度の挙動が似ているというだけで、エネルギー付与過程が全く異なるであろう高エネルギー電子線照射による欠陥生成過程が SW 効果と同様であるというのは大いに疑問がもたれる。実際、ほとんどの論文では、実験結果の解釈についてまでしか言及しておらず、照射効果のメカニズムにまでは踏み込んでいない。

一方、イオン照射に関する研究は電子線照射に比べると少なく [35]、イオン注入による半導体特性の制御や改質に注目した論文が多い [36]。従って、イオン照射効果そのものを研究したものは非常に限られていて、不明な点が多い。例えば、雨倉らは 17 MeV 陽子線照射によって非ドーパ a-Si:H の光伝導度が上昇するという特徴的な結果を報告しており [37]、これについては本論文で詳細に議論する。

## 2.6.2 低エネルギー電子線照射効果

およそ 50 keV 以下の電子線では固体中の原子と弾性衝突しても、衝突原子に原子変位を起こさせるほどのエネルギーを与えられない (ただし、水素 (H) 原子を除く<sup>\*1</sup>)。つまり、構成原子がはじき出しエネルギー (Displacement Energy) 以上のエネルギーをもたないために、結晶半導体では照射欠陥が生じない。しかし、光照射劣化が起こる a-Si:H の場合は、低エネルギー電子線照射によっても欠陥の生成が起こることが分かっており、欠陥生成に伴う電気伝導度の変化や欠陥生成メカニズムについて、主に SW 効果との比較という観点から研究がなされている。

Gangopadhyay らは、20 keV 電子線照射と光照射による DB 密度の変化を調べ、光照射による DB 密度は、SJT モデルで提案されたように照射時間に対して 1/3 乗で増加したが、20 keV 電子線照射では照射時間に比例することを明らかにした [38]。しかし、生成する欠陥種に差異はなく、欠陥生成時の電子励起過程が異なるために欠陥生成率に変化が生じるという可能性を指摘している (図 2.5)。また、Scholz らは、20 keV 電子線照射による光伝導度の変化を調べ、伸張型指数関数によって変化を再現できることを明らかにした [39]。彼らもまた、SW 効果とは欠陥生成過程に差異があると考えており、光照射では弱い Si-Si 結合が切断されて DB が生成するが、低エネルギー電子線照射では弱い Si-Si 結合よりも遥かに多く存在する Si-H 結合がもっぱら切断されて DB が生じるのではないかと結論している。Si-H 結合の切断には、電子線と H 原子の弾性衝突に伴うはじき出し損傷効果が関与するというよりは、むしろ電子励起効果によって Si-H の準安定状態が形成されて、近傍の弱い Si-Si 結合と反応して DB が生成すると考えられている。これには、水素衝突モデル (Hydrogen Collision Model) に登場する移動水素 (Mobile Hydrogen) の概念が反映されていると思われるが、移動水素の存在は実験的には証明されていない。Yelon らは、水素衝突モデルから keV 級電子線照射による欠陥生成メカニズムを考え、移動水素が電子線の飛跡に沿ってできたホットチューブ (Hot Tube) の中をわずか 2 nm ほど移動するだけで実験結果をうまく説明できると論じている [40]。

<sup>\*1</sup> H 原子のはじき出しエネルギーを 10 eV と仮定すると、5 keV 程度の電子線でもはじき出しが起こり得る。

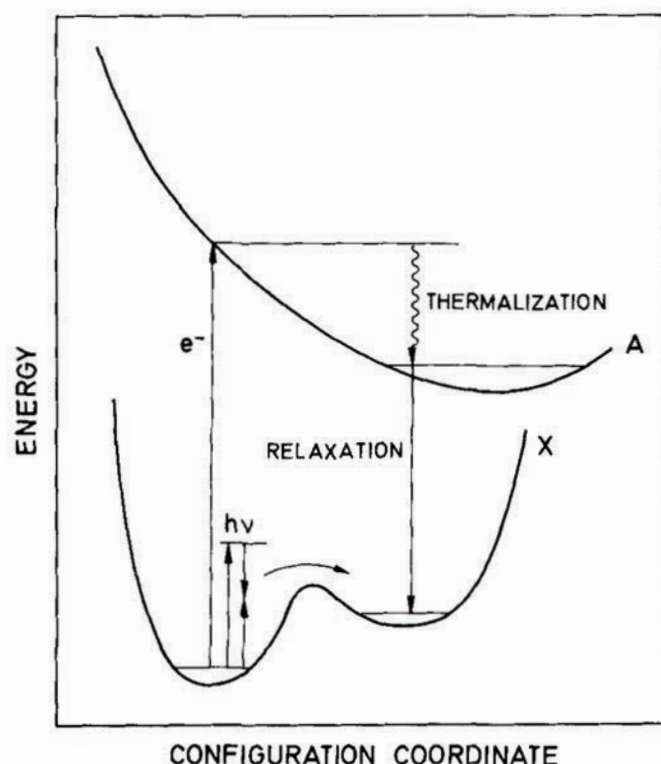


図 2.5 keV 級電子線による欠陥生成と光照射による欠陥生成の違い。文献 [38] より抜粋。

### 2.6.3 a-Si:H デバイスの放射線照射効果

デバイス特性に関する放射線照射効果は、実用上もっとも重要な知見である。粒子検出器への応用を目指した n-i-p ダイオードの照射効果研究も行われているが [10]、最も精力的に行われているのは宇宙用 a-Si:H 太陽電池の放射線照射劣化に関する研究であろう。人工衛星に搭載する太陽電池は、宇宙空間に多量に存在する放射線（主に電子や陽子）の暴露を受けて発電特性が劣化する。従って、人工衛星に搭載する太陽電池の量は、運用期間が終了するまで必要な電力を供給できるように決定されなければならない、耐放射線性の向上はもちろんのこと、発電特性の劣化を予測するための十分な知見を得る必要がある。

p-i-n 構造をもつ a-Si:H 太陽電池に陽子線や電子線を照射すると、最も厚い i 層における DB 密度の増加がキャリア寿命の減少を引き起こし、その結果、発電特性が劣化されている。また、200 °C 前後の熱処理を施すと、照射条件にもよるが、特性がほぼ完全に回復することが多い [8,9]。

このように、a-Si:H 太陽電池の放射線照射効果は、定性的にはある程度理解されているが、劣化予測モデルを構築するほどの定量的な理解は得られていない。多くの研究では、照射後にある程度時間が経過してから a-Si:H 太陽電池の発電特性を調べるために、幾分照射劣化が回復してしまっている可能性があること、また、照射条件（雰囲気、照射量率、温度など）が各研究グループによって異なっていることなどが定量的評価を困難にしている要因ではないかと思われる。もともと、デバイスの照射効果研究では、デバイスの初期特性が照射効果に強く反映されることや、構造の複雑性に起因した影響が生じることがし

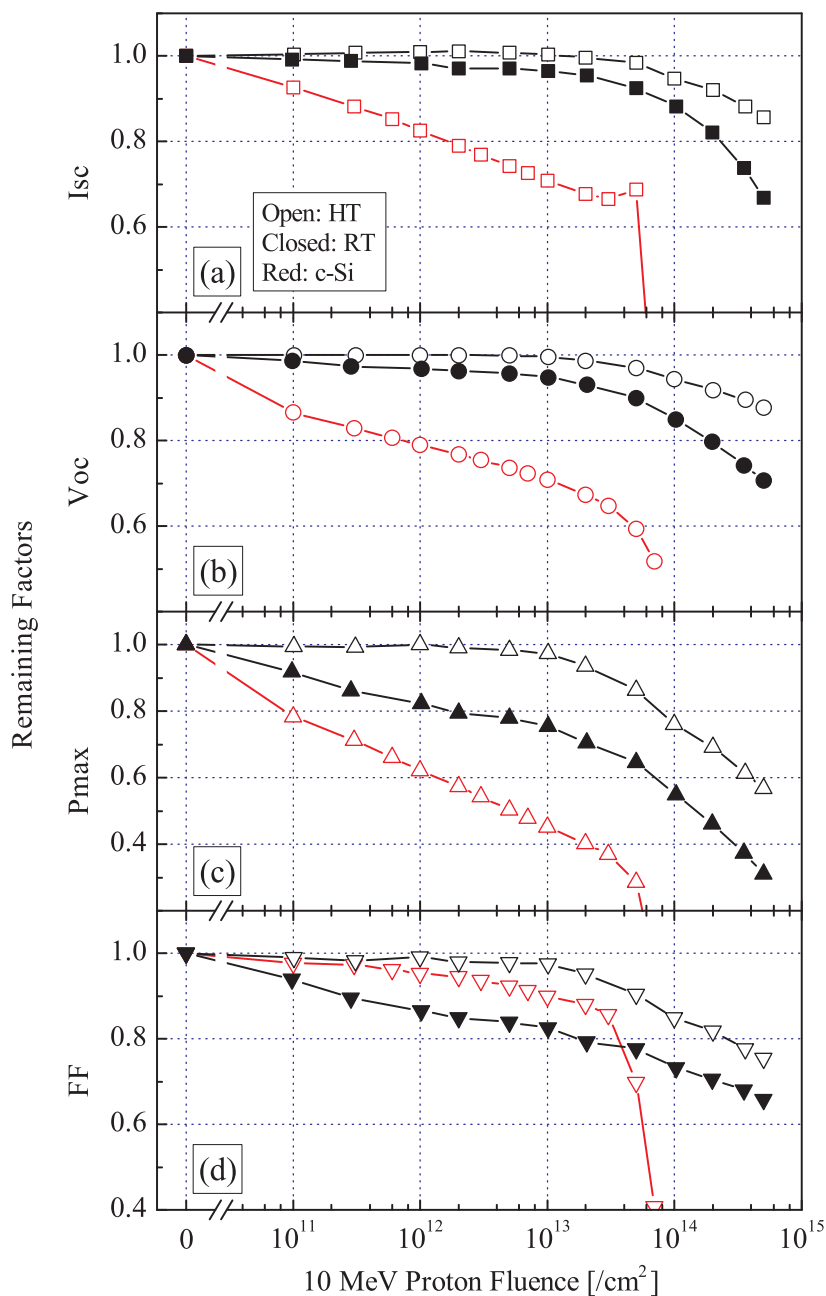


図 2.6 10 MeV 陽子線照射による a-Si:H 太陽電池の電気特性劣化。電気特性は照射チャンバー内で測定した。黒記号は 25 °C で、白記号は 58 °C で照射したときの結果である。(a) 短絡電流 (Isc)、(b) 開放電圧 (Voc)、(c) 最大電力 (Pmax)、(d) 曲線因子 (FF)。縦軸は初期値を 1 として規格化したもの。比較として単結晶 Si 太陽電池の結果を赤で示してある。

ばしばあるため、各研究グループでの結果を一概に比較することは難しい。

筆者の所属する研究グループでも宇宙用太陽電池の開発研究を行っているが、a-Si:H 太陽電池の放射線照射効果に関して、そういった定量的評価を困難にする要因を具体化するために、照射条件の影響を調べた。その結果、照射量率や照射時温度、照射後の経過時間が発電特性に多大なる影響を与えるということを明らかにした [41]。図 2.6 は、比較的単純な構造をもつサブストレート型単接合 a-Si:H 太陽電池の、10 MeV 陽子線照射による電気特性の変化である。電気特性は照射チャンバー内で測定し、測定後は再び陽子線を照射するという実験を行った。黒記号が 25 °C 照射での結果であり、白記号は 58 °C で照射した場合の結果であるが、58 °C で照射した方が明らかに劣化が小さくなった。図 2.7 は、 $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射後に、照射チャンバー内に試料を照射時の温度のまま保持し続けた時の電気特性の変化である。58 °C で保持した方が回復量は大きい、25 °C で保持された場合でも、80 分後には最大電力が 6.5 % 回

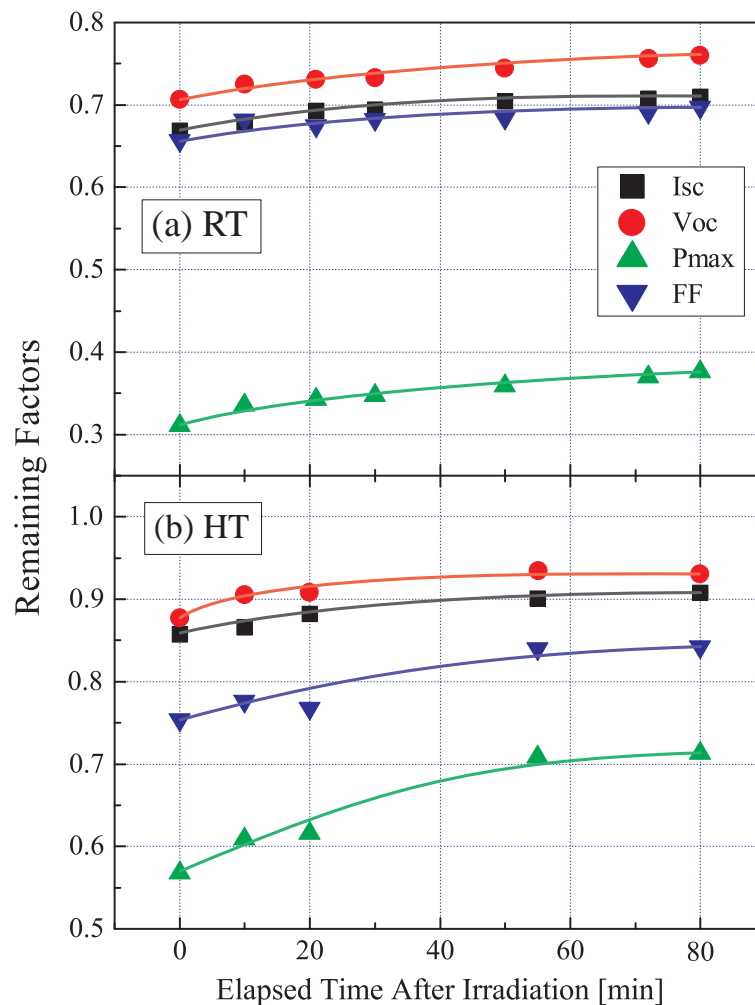


図 2.7 10 MeV 陽子線  $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射後の a-Si:H 太陽電池の電気特性変化。(a) 25 °C で照射、保持した場合、(b) 58 °C で照射、保持した場合。黒：短絡電流 (Isc)、赤：開放電圧 (Voc)、緑：最大電力 (Pmax)、青：曲線因子 (FF)。縦軸は照射前の値を 1 として規格化した。実線は見やすさのために引かれている。

復するという結果になった。これらの結果は、照射損傷と同時に照射からの回復が発生していることを意味しており、照射時の温度や照射時間が正味の劣化に強く影響することを示唆している。故に、少なくとも宇宙用 a-Si:H 太陽電池の放射線照射試験を実施するにあたっては、照射時温度や照射時間、照射後経過時間といった点に考慮しなければならないし、各太陽電池メーカーが作製した様々な宇宙用 a-Si:H 太陽電池の耐放射線性を比較するにあたっては、照射条件を細部にわたって統一する必要があるだろう。また、地上での放射線照射実験は、実宇宙での放射線曝露条件と比較すると、いわゆる加速試験になっているため、実宇宙での a-Si:H 太陽電池の発電特性劣化は、図 2.6 のような実験結果よりもずっと小さいものになると予想される。加えて、発電時には太陽電池は温度が上昇することを考えると、さらに劣化は小さくなるだろう。よって、a-Si:H 太陽電池の発電特性劣化を正確に予測するためには、劣化の回復速度やその温度依存性についても明らかにする必要があると結論付けられる。

## 2.7 照射効果研究におけるその場測定的重要性：まとめにかえて

以上、a-Si:H 半導体の性質や放射線照射効果についてみてきたが、熱可逆性や、室温での緩和効果など、結晶格子のような安定構造が完全には決まらないことに起因する様々な不安定性を有していることが、a-Si:H 半導体に関する研究を困難なものにしていると言える。従って、放射線照射効果の研究を行う際にもその点を十分に考慮しておかなければならず、そうでなければ、定性的な議論に留まるだけならまだしも、場合によっては誤った結論を導きかねない。

温度や時間経過による緩和効果を排除するには、その場測定を行うのが一番である。本論文ではほとんどの実験をその場測定系を構築して行った。実際、a-Si:H 半導体の放射線照射効果については、その場測定だからこそ見出せる現象が数多くあり、その結果非常に興味深い結論が得られるということが本論文で明らかになるだろう。

しかしながら、放射線照射中に試料の何らかの特性を調べることは、通常は困難である。これは、放射線照射は試料に対してエネルギーを付与する行為に他ならず、熱平衡状態での性質はそのエネルギー付与によって覆い隠されてしまうからである。特に、電気特性に関しては、イオンや電子線がもつ電荷そのものが測定系へ流入する可能性があり、それらはノイズとして排除されなければならない。従って、まさに放射線照射下にある試料の性質を調べるその場測定では、不要な現象を排除し必要な情報のみを抽出する方法を見出さなければならないのである。

一方、照射チャンバー内に測定系を構築し、照射直後に試料の特性を調べることもまた、その場測定のひとつである。この場合、測定中は照射を行っていないため、上記のような問題は伴わないが、照射に起因する何らかの準安定なノイズが含まれる可能性もあることは注意しておかなければならない。本論文では両者を特に区別せず、単に「その場測定」と表現しているが、観察される現象や得られる知見は異なることに注意したい。

第 3 章

高エネルギー陽子線照射による非ドーパ  
a-Si:H 半導体の伝導度変化

3.1 はじめに

本章では、10 MeV 陽子線照射による非ドーパ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化について述べる。最初に、本研究で用いた試料の作製条件や初期特性について述べる。4 章以降で用いた試料についてもここにまとめて記してある。次に、実施した実験内容について説明し、実験結果について述べる。そして、得られた実験結果に対し、一般的に知られている結晶半導体の照射効果を踏まえて解析する。

3.2 試料

3.2.1 作製

本研究で使用した試料は、産業技術総合研究所太陽光発電工学研究センターにおいて、プラズマ化学気相成長法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) によって作製した。プラズマの励起周波数は 13.56 MHz であり、基板には 1.1 mmt の白板ガラスもしくは 0.30 mmt の合成石英を用いた。成膜時基板温度と導入ガスは表 3.1 に示されているとおりである。以降、各試料を「非ドーパ a-Si:H」「n 型 a-Si:H」「p 型 a-Si:H」と記す。

特筆すべきことは、これらの試料は全てデバイスグレードであるという点である。半導体は作製条件に

表 3.1 a-Si:H 半導体薄膜の成膜条件。

試料	成膜時基板温度 [°C]	導入ガス	ガス導入率 [sccm]
非ドーパ	180	SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	20/100
n 型 (P ドープ)	195	SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /PH <sub>3</sub> *	20/80/23
p 型 (B ドープ)	200	SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> *	10/100/30

\* PH<sub>3</sub> と B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> は 5000 ppm 水素バランスガスである。

よって特性が大きく変化するため、どのような作製条件でどのような初期特性を有していたかが問題となる。例えば、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O) などの不純物濃度は半導体特性に大きな影響を与えることから、特に注意しなければならない要素である。また、膜の厚さ分布や均質性はデータのばらつきや誤差を生む原因となるが、構造的不安定性を有する a-Si:H 半導体においては特にデータの信頼性に関わる。

加えて、a-Si:H 半導体の場合、成膜時の基板温度は水素 (H) 濃度に影響し、H 濃度の違いによって移動度端の幅が変化する。従って、同じ a-Si:H 半導体であったとしても、H 濃度が異なっていれば照射効果も変化することが予想されるため、得られた照射効果に関する知見を最終的に耐放射線性デバイスへと反映させようとする場合は、その点について深く理解されていなければならない。しかし、本研究で用いた試料はデバイス（この場合は太陽電池）を作製する際と同じ条件で作製されていることから、得られた知見を直接実用デバイスへ適用することが可能であるといえる。

### 3.2.2 試料特性

試料の密度と H 濃度はラザフォード後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS) と反跳粒子検出法 (Elastic Recoiled Detection Analysis: ERDA) から実験的に求めた。また、膜厚は段差計を用いて求めた。これは過去の成膜実績から予想される膜厚とほぼ一致した。これらを表 3.2 に記す。試料中に含まれる不純物の測定には、二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) を用いた。SIMS 測定は東レリサーチセンターに依頼した。その結果を表 3.3 にまとめている。また、試料の典型的な電気特性は表 3.4 の通りである。暗伝導度と光伝導度は光安定化処理を施したあとの値であり、キャリア濃度と移動度はホール測定 (Hall Measurement) によって求めた。ここで、暗伝導度は暗状態での電気伝導度であり、光照射時の電気伝導度から暗伝導度分を差し引いたものを光伝導度とする<sup>\*1</sup>。

また、試料のキャリア濃度とキャリア移動度を調べるためにホール測定を行った。ホール測定には東

表 3.2 試料の基本特性。厚さ、密度、H 濃度は便宜的に有効数字 3 桁で記したが、実際は 2 桁である。

試料	厚さ [nm]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	H 濃度 [%]	P 濃度 [/cm <sup>3</sup> ]	B 濃度 [/cm <sup>3</sup> ]
非ドープ	300	2.30	11.6	-	-
n 型 (P ドープ)	270	2.34	13.5	$9 \times 10^{20}$	-
p 型 (B ドープ)	210	2.31	15.7	-	$2 \times 10^{21}$

表 3.3 試料の不純物濃度。

試料	C 濃度 [/cm <sup>3</sup> ]	N 濃度 [/cm <sup>3</sup> ]	O 濃度 [/cm <sup>3</sup> ]
非ドープ	$8 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{17}$	$6 \times 10^{18}$
n 型 (P ドープ)	$1 \times 10^{18}$	$3 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{19}$
p 型 (B ドープ)	$6 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{20}$

<sup>\*1</sup> 一般的には表現の容易さのため光照射時の電気伝導度を光伝導度と定義することが多いが、ここでは熱平衡キャリアによる電気伝導を暗伝導、光励起キャリアによる電気伝導を光伝導と定義する。

洋テクニカ製 DC & AC ホール測定装置 ResiTest8300 を使用した。ただし、a-Si:H 半導体ではホール異常 (Hall Anomaly) という現象が起こることが一般的に知られており [42–44]、ホール測定の結果の解釈には注意が必要である。これはホール係数の正負が逆転し、その結果伝導型 (n 型もしくは p 型) が見かけ上反転する現象であるが、本研究で用いた試料も同様にホール異常を示した。なお、ゼーベック測定 (熱起電力測定) ではそのような異常効果は観察されないことが分かっている [44, 45]。

ホール移動度は一般的に電気伝導のパラメータとなるドリフト移動度よりも小さくなることが知られており、これは、裾状態に局在しているキャリアの低い移動度も反映しているからであると考えられる。従って、表 3.4 の  $n$  と  $\mu$  と素電荷の積を求めても暗伝導度 (DC) とは一致しない。a-Si:H 半導体のドリフト移動度は  $1 \sim 10 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  程度であると言われている [46, 47]。

### 3.2.3 電極

本研究で実施した伝導度測定、ホール測定、ゼーベック測定にはオーミック電極の形成が必須である。暗伝導度測定においては、 $10^{-10} \text{ S/cm}$  以下の低い電気伝導度を測定する必要があるため、図 3.1(a) のような楕形の電極を施した。電極材料はアルミニウムである。また、ホール測定用試料に対しては Van der Pauw 型 (図 3.1(b))、6 章で使用したゼーベック測定用試料に対してはコプラナー型の電極を施し

表 3.4 本研究で用いた試料の典型的な電気特性。DC : 暗伝導度、PC : 光伝導度、 $n$  : キャリア濃度、 $\mu$  : 移動度である。光伝導度は  $1 \text{ sun}$  ( $136.7 \text{ mW/cm}^2$ ) の AM-0 光照射下で測定した (AM-0 光については 31 ページ、3.4.2 節を参照のこと)。

試料	DC [S/cm]	PC [S/cm]	$n$ [/cm <sup>3</sup> ]	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /(V·s)]
非ドーパ	$4.0 \times 10^{-11}$	$9.3 \times 10^{-6}$	N.A.	N.A.
n 型 (P ドープ)	$3.7 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{17}$	0.055
p 型 (B ドープ)	$2.2 \times 10^{-6}$	$3.9 \times 10^{-6}$	$6.6 \times 10^{13}$	0.077

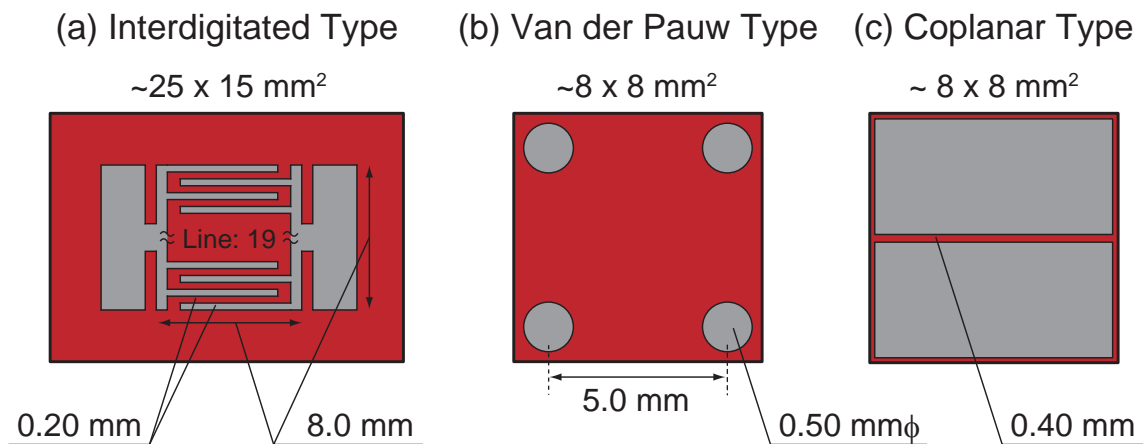


図 3.1 試料の大きさや電極の構造。(a) 伝導度測定用、(b) ホール測定用、(c) ゼーベック測定用である。電極はすべてアルミニウム (Al) であり、図中灰色が Al、褐色が a-Si:H 薄膜を示す。



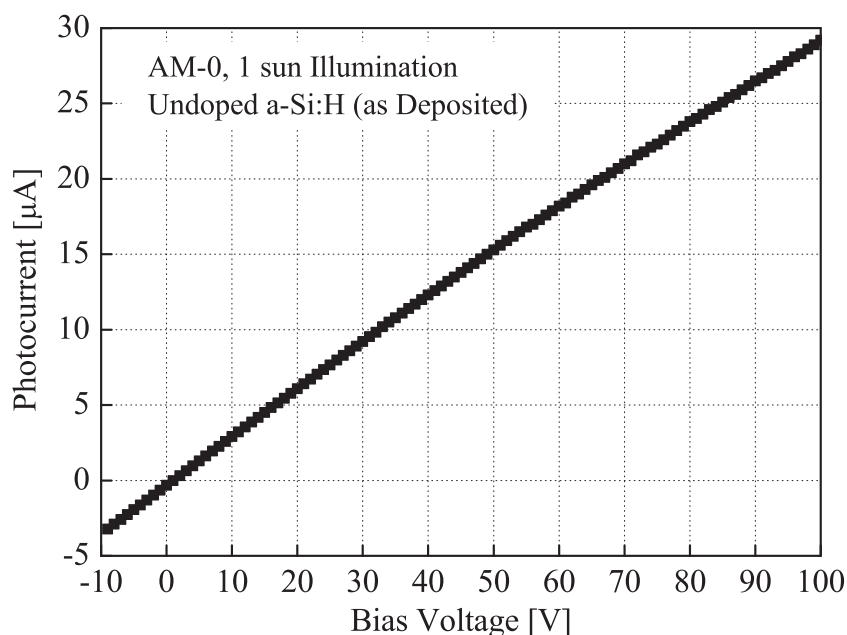


図 3.2 AM-0、1 sun (136.7 mW/cm<sup>2</sup>) 光照射下での非ドーパ a-Si:H の電流・電圧特性。

た (図 3.1(c))。

薄膜の電気伝導度  $\sigma$  [S/cm] は、以下の式によって求められる。

$$\sigma = \frac{L\sigma'}{Wd} \quad (3.1)$$

ここで、 $L$  は電極間距離 [cm]、 $W$  は電極幅 [cm]、 $d$  は膜厚 [cm]、 $\sigma'$  は実測された電気伝導度 [S] である。 $\sigma'$  は印加した電圧に対する電流の比で求められるが、オーミック特性が取れていることを確認するため、印加する電圧を適当な範囲で掃引して、得られる電流が電圧に比例しているかどうかを確認する必要がある。図 3.2 に、非ドーパ a-Si:H の光照射下電流・電圧特性を示す。光安定化処理 (3.2.4 節参照) を施しておらず測定中に若干の光照射劣化が生じたために、やや上に凸の傾向を示したが、 $-10 \sim +100$  V の範囲で非常によいオーミック特性を示した。

### 3.2.4 光安定化処理

前章で説明したように、SW 効果によって a-Si:H の電気特性は変化してしまうため、電気特性の安定化を目的として光安定化処理を施す場合が多い。光安定化処理とは、あらかじめ長時間光照射を行っておくことで電気特性を安定化させる処理のことをいう。本研究においても、必要に応じて以下のどちらかを実施した。

- AM-1.5 光を 3 sun (300 mW/cm<sup>2</sup>)、60 °C で 6 時間照射
- アルカリハライドランプ (白色、約 200 mW/cm<sup>2</sup>) を 24 時間照射

AM(Air Mass) は太陽光を模擬する際に用いられる大気圏通過空気量の単位であり、東京の晴天時での直射日光が AM-1.5 程度である [48]。前者は太陽光発電工学研究センターにおいて通常用いられている簡易の光安定化処理条件であり、後者は試料の光電流を実測することで安定化条件を見出した。なお、後者の方法では光照射により試料の温度が約 50 °C まで上昇する。

### 3.3 伝導度を変化させる要因

本章では非ドーパ a-Si:H の伝導度の変化について述べるが、放射線照射以外の伝導度を変化させる要因について考察し、伝導度の誤差の発生やばらつきの見積もりを行うことは、実験データの信頼性を得る上で極めて重要な作業である。ここでは、伝導度を変化させる要因について列挙し、それらが本研究の測定系においてどの程度影響しうるかを見積もることとする。なお、測定系に起因する誤差も検討すべきであるが、それは以下に示す要因に対して十分に小さいとみて問題ない。例えば、伝導度測定の場合に問題となるのは回路上の抵抗だが、a-Si:H はそれに比べて十分高抵抗である。

伝導度を変化させる要因は、以下の 4 つが考えられる。

1. 温度
2. 光強度
3. 永続的光伝導 (PPC)
4. 雰囲気ガス、真空度

#### 3.3.1 伝導度の温度依存性

本研究では照射に伴う電気伝導度の変化を調べているが、伝導度は温度依存性をもつことに注意を払わなければならない。半導体の暗伝導度（電気伝導度）は活性化型の温度依存性を示し、前述の式 2.1（13 ページ）のように表現される。照射によって試料の温度は必然的に上昇するため、温度上昇による伝導度の変化を把握しておかなければ、正味の照射効果を見出すことはできない。

図 3.3 に、非ドーパ a-Si:H の光伝導度の温度依存性を示す。光伝導度については単純な活性化型の傾向は示さないが、測定した温度範囲ではほぼ直線的な変化を示した。n 型、p 型についても同様に測定し、これらを表 3.5 にまとめた。これらはすべて光安定化処理を施した後に測定したものである。

本研究では室温を 20 °C としたが、実際は  $\pm 1$  °C 程度のばらつきがあった。また、放射線照射や光照射に伴う温度の上昇は避けられないため、高フルエンス領域では測定温度が 20 °C よりも高くなってい

表 3.5 各試料の室温付近での温度依存性。

試料	1°C あたりの暗伝導度変化 [%]	1°C あたりの光伝導度変化 [%]
非ドーパ	-	0.60
n 型 (P ドープ)	3.3	2.8
p 型 (B ドープ)	3.9	1.8

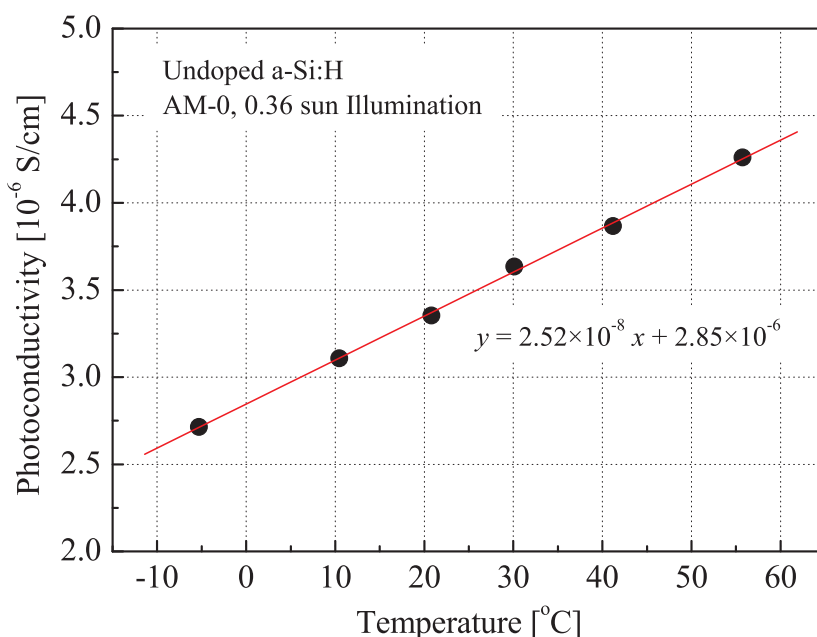


図 3.3 非ドープ a-Si:H の温度変化に対する光伝導度変化。照射光は AM-0、0.36 sun ( $49.2 \text{ mW/cm}^2$ )。赤線は最小二乗近似直線である。

る場合があった。しかし、照射による伝導度の変化はこれらに起因する伝導度の変化よりも十分に大きかったため、本論文において特に温度の影響について言及していない場合は、無視できる程度である、あるいは考慮しなくても良いということを意味する。

注意しておかなければならないのは、実際はこれらの温度依存性自身も照射とともに変化することがあり得る、という点である。しかしながら、照射に伴う温度依存性の変化を連続的に調べることはほとんど不可能であるため、温度の影響を考慮する場合は基本的に表 3.5 の値を参考にするとし、照射に伴う温度依存性の変化は極端には変化しないと仮定した。少なくとも、本研究で調べた温度範囲、照射量域においてはこの仮定は概ね妥当である（36 ページ、図 3.8 参照）。なお、照射後の温度依存性は試料の種類に関係なく若干大きくなる傾向にある。例えば、1.0 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  照射された n 型 a-Si:H の暗伝導度の温度変化率は、 $1^\circ \text{C}$  あたり 4.3 % であった。

### 3.3.2 光伝導度の光強度依存性

光伝導度は励起光強度に依存する。今回用いた光源の光出力変動は  $\pm 0.5\%$  以下であり、光強度の変動に起因する光伝導度の変化は小さいが、光強度  $I_L$  が増加すると 1 乗から  $1/2$  乗へと光強度依存性が変化する可能性があることを覚えておかなければならない [77]。これは、キャリアの注入条件に応じて励起キャリア生成率の依存性が変化することに起因しているため、5 章で述べる放射線誘起電気伝導についても同様のことが言えるが、詳細については 5.1.2 節（61 ページ）にて述べる。

ここで踏まえておくべきなのは、本研究で用いた試料の光伝導度が、本研究で用いた光源の出力の変動に対してどのような依存性をもって変化し、どの程度の誤差が見積もられるか、ということである。図

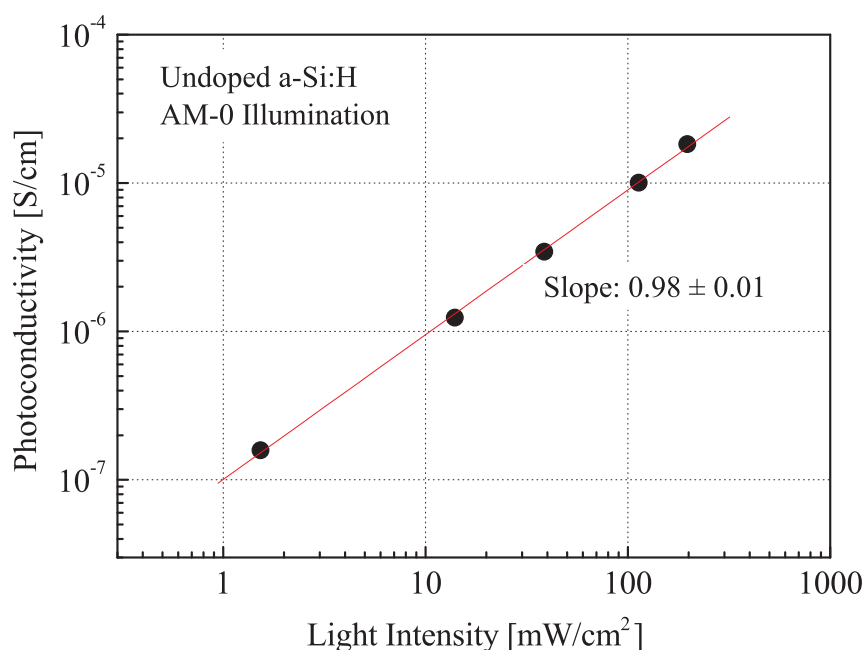


図 3.4 非ドーパ a-Si:H の光伝導度の光強度依存性。赤線は最小二乗近似直線である。

3.4 に非ドーパ a-Si:H の光伝導度の光強度依存性を調べた結果を示す。グラフの傾きは 0.98 であり、光伝導度は光強度に対してほぼ比例していることが分かった。本研究で実施した光伝導度測定における照射光強度はすべて 136.7 mW/cm<sup>2</sup> (AM-0, 1 sun) 以下であったことから、常に光強度と光伝導度は比例関係にあると考えてよい。

図 3.4 は非ドーパ a-Si:H の場合であるが、ドーパした試料の場合は異なる光強度依存性が得られる。同様の実験から、n 型 a-Si:H の場合は 0.56、p 型 a-Si:H は 0.89 という光強度依存性が得られており、n 型 a-Si:H では 1/2 乗に近い依存性があることが分かった<sup>\*2</sup>。従って、光源の出力変動による光伝導度の変化は ±0.3~0.5 % であると見積もられる。

### 3.3.3 永続的光伝導の影響

光照射下にある半導体は光伝導を示し、暗状態よりも（暗伝導度よりも）高い電気伝導度を示すが、光照射をやめた後も、高くなった電気伝導度が元に戻らず、光照射前の暗伝導度より高い状態を維持することがしばしばある。これは光照射をやめた後に減衰していくが、比較的長時間（室温で秒オーダー）持続する。このような現象は永続的光伝導 (Persistent PhotoConductivity: PPC) と呼ばれている。これは、フェルミ準位付近に欠陥準位が多量に存在するとき、深い準位に捕獲されたかなり長い寿命を持つキャリアが熱励起によって徐々に吐き出されることによって生じるものと考えられている。このような性質を示す深い準位は DX センターとも呼ばれ、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N や Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 半導体においてよく観察されていた。これはデバイスの特性に影響を及ぼすものとして、その原因となる構造や不純物を特定する

<sup>\*2</sup> また、これらの数値は、照射光強度が異なる場合の光伝導度を比較する際の補正値として用いた（3.4.2 節末尾参照）。

ための研究が 1990 年代に精力的に行われたという歴史がある [49, 50]。

未照射の非ドーパ a-Si:H では PPC が観察されないが、照射後、あるいは照射後熱処理を施した試料では若干の PPC が生じる場合がある。5.5.2 節 (79 ページ) にて実際の結果を示すことになるが、これは深い準位の欠陥である DB などが DX センターとしてはたらくからであると推測される。n 型や p 型試料では未照射でも PPC を示すことがある [7]。これはドーパした試料では非ドーパ試料よりも多くの欠陥を含むからであると考えられる [52]。多層構造を持つものや補償型 (ドナーとアクセプタの両方を含む) a-Si:H では顕著な PPC が観察されることが報告されている [53]。

### 3.3.4 雰囲気ガス、真空度

雰囲気ガスが試料表面に吸着することで、電気伝導度が変化する場合がある。例えば、500~600 °C 以下の温度における SnO<sub>2</sub>、ZnO などの酸化物半導体の伝導度測定では、O<sub>2</sub>、CO、CH 系などのガス吸着により、伝導度の変化が観測される [54]。これは、ガス吸着に伴う電子移行のための試料表面でのキャリア濃度および表面空乏層の形状が変化することによるものであると言われている。

本研究では、試料の伝導度測定は真空中または大気中で行ったため、真空度が伝導度に及ぼす影響を調べた。その結果、真空度による伝導度の影響は見出されず、雰囲気ガスや真空度の影響は無視してよいものと結論した。ただし、光照射を行った場合は、真空中では温度の上昇が大きくなること、大気中測定では周辺温度によっては試料表面に結露を生じる場合があり、暗伝導度を正しく測れない場合があることなどを考慮する必要があった。

以上、4 つの伝導度を変化させる要因について検討した結果、注意すべき要素は温度制御と PPC であると結論される。PPC に関しては、暗伝導度を先に測定し、次に光伝導度を測定することで原則回避できる。温度に関しては、光照射や放射線照射によって温度が上昇することは不可避であり、ある程度の変動は避けられないため、本研究においては誤差要因として包含せざるを得ない。

従って、本研究における暗伝導度測定では、表 3.5 に示されている程度の誤差を含んでいると考えるべきである。光伝導度測定の場合の誤差は、表 3.5 の値に光強度変動による  $\pm 0.3 \sim 0.5$  % を加算した程度となる。これは多少荒い見積もりではあるが、放射線照射によって伝導度は劇的に変化するので、実際はほとんどの場合において問題にはならない。

## 3.4 実験装置

### 3.4.1 加速器

筆者の駐在している高崎量子応用研究所には複数の加速器が設置されており、利用者の研究目的に応じて様々なビーム、エネルギー、照射方法が提供されている。本研究においては、表 3.6 のように加速器を利用した。電磁スキャン方式では、スポット状のビームを電磁石などを用いて上下左右にスキャンすることにより、広い面積を均一に照射することが可能である。例えばサイクロトロン加速器の場合、最大スキャン幅は陽子線 (H) の場合で 10 cm×10 cm であり、その均一性は  $\pm 5$  % 以下である。ビームの均一性は GAF フィルムを用いた吸光度測定によって評価した [55]。加速器の詳細なスペックについては高

表 3.6 使用した加速器と実験内容。

加速器名	主に使用したビーム	照射方式	実験内容
サイクロトロン	10~20 MeV H 50~108 MeV He	電磁スキャン (2 次元)	伝導度測定 ESR 測定
タンデム	1~3 MeV H 2.8 MeV Si	電磁スキャン (2 次元)	伝導度測定 ホール測定 熱起電力測定
シングルエンド	3 MeV H 2~3 MeV He	-	熱起電力測定 RBS、ERDA
イオン注入	0.10 MeV H	電磁スキャン (2 次元)	伝導度測定 熱起電力測定 FTIR
電子線	1~2 MeV	電磁スキャン (1 次元)	伝導度測定

崎研のホームページを参照されたい [56]。

加速器が異なれば照射チャンバーも異なるため、その場測定系はチャンバーごとに構築しなければならない。また、サイクロトロン加速器で使用していた照射条件では放射化が起こるため、試料や試料ホルダーの取り扱いには注意が必要となる。

### 3.4.2 その場電気伝導度測定装置

本章では陽子線照射による暗伝導度、光伝導度の変化について述べるが、これらの伝導度測定には照射チャンバーに構築したその場電気伝導度測定装置を用いた。その場電気伝導度測定装置の模式図を図 3.5 に示す。その場電気伝導度測定装置を用いれば照射直後に測定が可能で、測定後は再び照射を実施することができる。

試料の電極は電流・電圧測定装置に四端子接続されており、配線の抵抗は常に無視できる。光伝導度を測定する場合は、斜め約 45° から AM-0 模擬太陽光源 (AM-0 Solar Simulator) の光を導入する。これは、宇宙空間の太陽光スペクトルを模擬した 1 光源ハロゲンランプであり、照射光は白色である。模擬太陽光源の光出力は、電流・電圧特性があらかじめ分かっている宇宙用単結晶 Si 太陽電池の短絡電流を基準にして AM-0、1 sun (136.7 mW/cm<sup>2</sup>) に調整した。これは太陽電池評価用の模擬太陽光源の出力を調整する方法としては極めて一般的なものである。照射中の試料温度については、ダミー試料上に熱電対を導電性ペーストで貼り付けて測定した。

電流・電圧測定装置としては、ADC 製 6243 または Agilent 製 4155C 半導体パラメータアナライザーを使用した。前者では電流の測定分解能が 100 pA と比較的高いため、未照射非ドープ a-Si:H の暗伝導度を測定できないことに注意する必要がある。伝導度測定の際は、印加電圧を -0.500 kV/cm (-10 V)

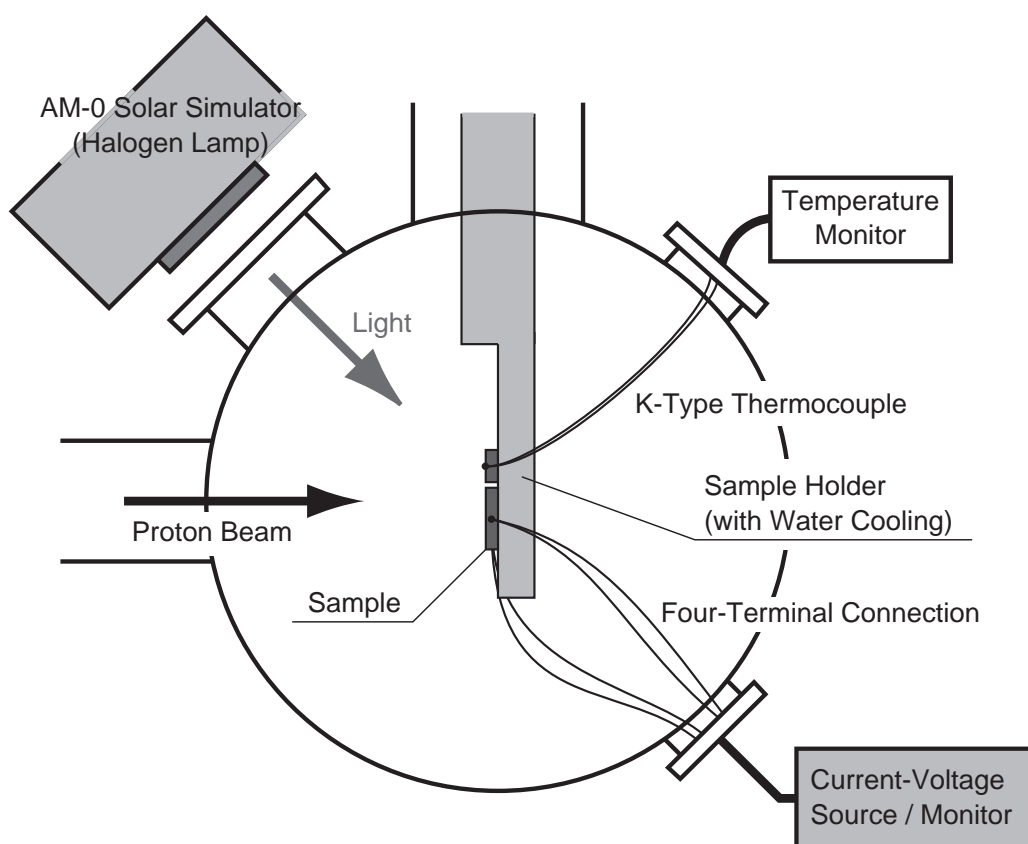


図 3.5 その場電気伝導度測定装置の模式図（サイクロトロン加速器用）。

表 3.7 伝導度測定時の電圧挿引条件

試料	ADC 6243	Agilent 4155C
非ドーパ	-0.500~+5.00 kV/cm*	-0.500~+2.00 kV/cm
n 型 (P ドーパ)	-0.500~+2.50 kV/cm	-0.500~+2.00 kV/cm
p 型 (B ドーパ)	-0.500~+5.00 kV/cm	-0.500~+2.00 kV/cm

\* 未照射の暗伝導度は測定不可。

から +5.00 kV/cm (+100 V) の範囲で挿引し、電圧対電流の傾きから伝導度を求めた。ただし、ADC 6243 と Agilent 4155C では挿引可能な電圧の範囲、測定可能な電流の範囲が異なっているため、試料によっても挿引範囲が異なる。表 3.7 に各試料に対する電圧挿引範囲を示す。オーミック特性が悪い場合は挿引する電圧の範囲によって求められる伝導度に差が生じるが、本研究で用いた試料はすべて初期状態で良好なオーミック特性を示し、また、照射後の試料においてもほとんどオーミック特性を維持していたため、電圧挿引範囲が実験結果に及ぼす影響は非常に小さい。

試料ホルダーには 2 種類あり、ひとつは水循環冷却系のみが装備されているもので、もうひとつはクライオスタットとヒーターが装備されていて、温度を  $-150\sim+120\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲で設定することが可能なも

のである。室温で照射する場合は前者を用いたが、温度特性を調べる場合は後者の試料ホルダーを使用した。

図 3.5 はサイクロトロン加速器用照射チャンバーでのセットアップであるが、他の同時測定系についても基本的にはほぼ同じセットアップである。サイクロトロン用では照射光は斜め方向から入射するが、他の加速器用のその場測定系の場合、試料ホルダーを回転させることが可能であるため、模擬太陽光源と試料が正対した状態で光伝導度を測定した。また、照射光強度が 1 sun よりも若干低く 0.9 sun 程度であるため、前述した光強度依存性の測定結果（28 ページ、3.3.2 節参照）を元に光伝導度を 1 sun での値に換算した。

### 3.5 高エネルギー陽子線照射による暗伝導度、光伝導度変化

#### 3.5.1 伝導度の「異常上昇」

図 3.6 に、10 MeV 陽子線照射に伴う非ドーパ a-Si:H の暗伝導度と光伝導度の変化を示す。この試料はあらかじめ光安定化処理を施してある。あるフルエンスまで照射した直後に、暗伝導度、光伝導度の順に測定し、再び次のフルエンスまで照射するという手順を繰り返した。

照射前の光伝導度は  $7.3 \times 10^{-6}$  S/cm であるが、フルエンスの増大とともに上昇し、 $1.0 \times 10^{13}$  /cm<sup>2</sup> で最大値  $1.1 \times 10^{-3}$  S/cm となった。その後は減少に転じ、 $5.0 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> 以降は初期値よりも低くなった。暗伝導度はもっと劇的に変化し、照射前は  $5.7 \times 10^{-11}$  S/cm だったものが  $5.0 \times 10^{11}$  /cm<sup>2</sup> 以降で急激に上昇し、同じく  $1.0 \times 10^{13}$  /cm<sup>2</sup> で最大値  $2.6 \times 10^{-4}$  S/cm を示した。その後は急激に減少した。

このような伝導度の非単調な変化はこれまでにほとんど報告がなく、筆者の調べた限りでは、似たよう

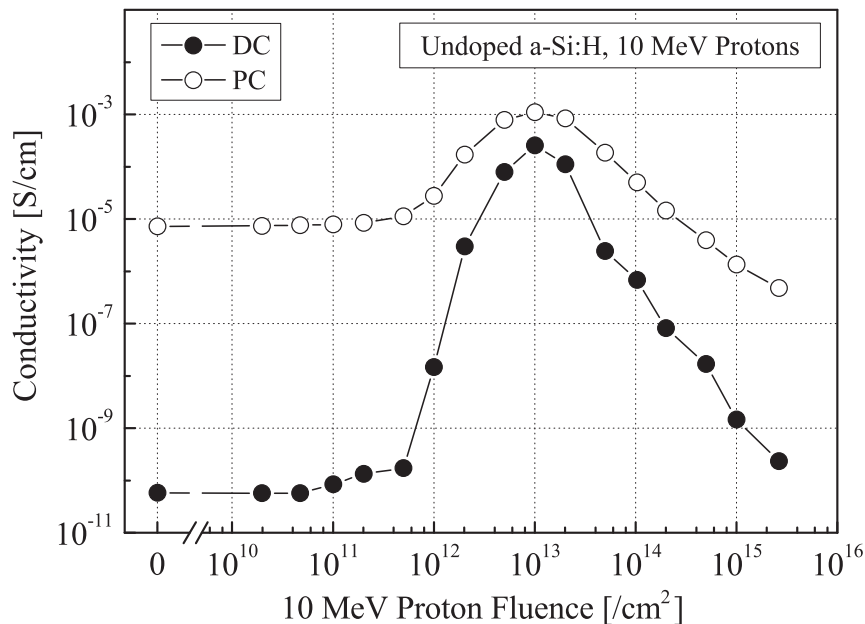


図 3.6 10 MeV 陽子線照射による非ドーパ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度の変化。●：暗伝導度、○：光伝導度。



な結果を明確に報告しているのは、雨倉らによる3件の論文 [7, 37, 57] のみであった。雨倉らはこの先駆的な研究の中で、非ドーパ a-Si:H に 17 MeV 陽子線を照射し、光伝導度が上昇すること、放射線によって誘起された高い伝導度が照射後も徐々に減衰しながら 30 時間以上にわたって持続することなどを報告しているが、メカニズムの解明には至っていない。後述するように、半導体の伝導度は一般的には放射線照射とともに単調に減少する傾向にあるため、これは非常に興味深い現象であるといえる。以降はこの、ある一定のフルエンス領域において伝導度が上昇する現象を「異常上昇」と呼ぶことにする。

### 3.5.2 伝導度異常上昇の安定性

ところが、実験を繰り返すうちに、同じフルエンスまで照射しても、ビームフラックスが異なっていると伝導度の変化に差が生じ、測定を何度も行うと徐々に伝導度は減少していくことが明らかになってきた。そこで、伝導度の異常上昇が最大になるフルエンスまで照射し、その後の伝導度の経時変化を測定した。その結果が図 3.7 である。試料はあらかじめ光安定化処理を施されており、照射後はチャンバー内において真空、室温 (20 °C) 下で保持した。その結果、照射後、暗伝導度と光伝導度はともに指数関数的に減少したが、約 10 日後 (236.6 時間後) も初期値 (暗伝導度:  $10^{-10}$  S/cm、光伝導度:  $10^{-5}$  S/cm) より遥かに高い値を維持した。

この結果から、この伝導度の異常上昇は準安定なものであり、時間と共に減衰する性質をもっていることが明らかとなった。本研究で見出した伝導度の異常上昇は、その場測定系を用いた実験によって初めて明確に観察できる現象であり、照射された試料の伝導度を後日別の実験室で測定するという方法では、系統的な結果を得ることは難しい。それがこれまでほとんど報告されてこなかった原因のひとつではないかと考えられる。実際、雨倉らもその場測定系を用いており、この事実は照射効果研究においてその場測

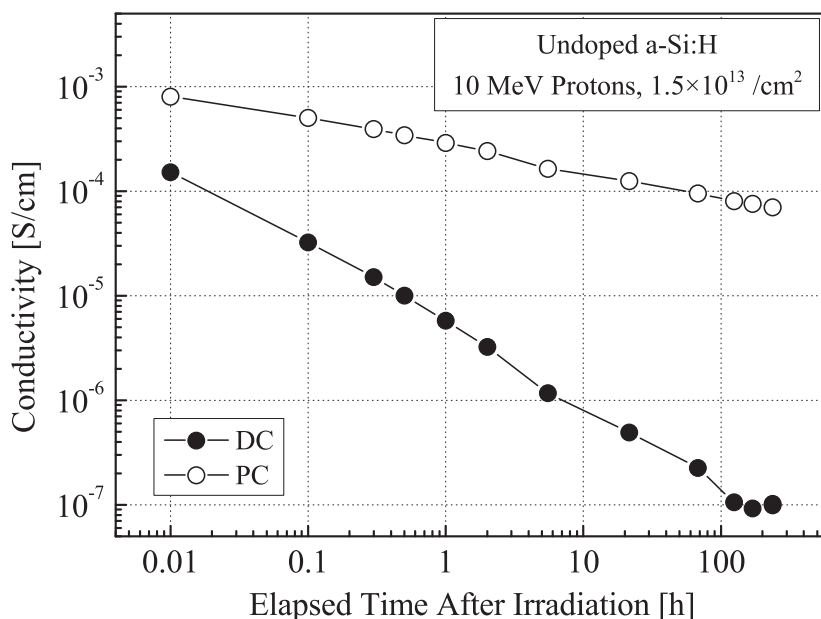


図 3.7 10 MeV 陽子線  $1.5 \times 10^{13}$  /cm<sup>2</sup> 照射後の暗伝導度、光伝導度の経時変化。● : 暗伝導度、○ : 光伝導度。

定がいかに有意義であるかを強く示唆しているといえる。

### 3.5.3 光伝導度の温度特性変化

図 3.7 で見出された伝導度の異常上昇の減衰はいかなる要因によって引き起こされているか、また、異常上昇が起こっている状態での温度特性はどのようなになっているかを調べるため、照射前後での光伝導度の温度特性変化を調べた。試料には先に光安定化処理を施しておき、260 K から 330 K の範囲で光伝導度の温度特性を調べた。その後、10 MeV 陽子線を伝導度の異常上昇の最大値付近である  $1.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 、または初期値よりも十分に低くなる  $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  まで照射し、照射終了後はただちに 260 K から 350 K の間の光伝導度の温度特性を調べた。ただし、照射は室温で実施したため、照射後は一旦温度を 279 K にまで下げてから温度を上昇させ、温度特性を測定した。 $1.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  まで照射された試料については、2.5 日後に再度温度特性を調べた。なお、昇温速度と減温速度はそれぞれ  $+0.5 \text{ K/min}$ 、 $-0.4 \text{ K/min}$  であり、電流・電圧特性測定中の温度のふらつきは、高温領域で  $\pm 0.1 \text{ K}$ 、低温付近で  $\pm 1.0 \text{ K}$  であった。測定中の温度変化は主に光照射によるものである。

結果を図 3.8 に示す。この図では 1000 を絶対温度で割った値を横軸としてあり、上部に温度をスケールしてある。300 K 付近では光伝導度は弱い活性化型の温度依存性を示すことが知られており [58]、本実験でも同様の結果が得られた (図 3.8 中の □)。まず、 $1.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射後の温度特性の結果について説明する (図 3.8(a))。279 K から温度を上昇させると光伝導度も緩やかに上昇していくが、300 K 付近からは減少し、340 K まで減少し続けた。それ以上の温度では再び上昇した。350 K に到達した後は温度を下げながら光伝導度を測定したが、温度減少とともに光伝導度は単調に減少するのみであった。この結果は、300 K から 340 K の間で、光伝導度の異常上昇の要因となる何かが熱的に緩和 (消失) したことを示唆している。なお、350 K から 330 K の間では、減温時の方がやや高い光伝導度を示したが、これは光安定化処理によって生じた光照射劣化の一部が 350 K の昇温によりアニール (熱回復) したからであると推測される。2.5 日後に同様の測定を行ったところ、照射直後の減温時とほぼ同様の温度特性 (弱い活性化型の傾向) を示した。ただし、熱緩和が起こった後も、光伝導度は照射前の値と比べて約 4 倍高い値を維持しており、これは 2.5 日経過してもほとんど減衰しなかったことから、異常上昇の要因となる成分は熱的に比較的不安定なものと安定なものの 2 種類が存在すると考えられる。後者はさらに高温にすることで緩和しうる可能性もある。ただし、先に述べたように、光照射劣化の一部はある程度回復していることが考えられるため、比較的安定であると考えられる成分については、単に光照射劣化が回復したことによるのかもしれない。光照射劣化は初期段階においては劇的に変化するが、ある程度劣化が進むと多少の光照射ではほとんど変化しなくなるため、温度特性を調べるために何十回か光照射を行ったとしても顕わには光照射劣化が見えてこず、見かけ上安定な成分が存在しているような結果になる可能性はあり得る。

次に、 $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射後の温度特性の結果について説明する (図 3.8(b))。こちらは (a) よりも単純である。照射後光伝導度は約  $1/4$  に減少したが、温度特性は照射前とほとんど変わらず、やはり弱い活性化型の傾向を示した。しかし、320 K を超えたあたりから光伝導度の上昇率は急峻になり、350 K に到達後減温を始めると、再び弱い活性化型の傾向になり、昇温前の値には戻らなかった。従って、320 K 以上での急な光伝導度の上昇は、陽子線照射によって生じた光伝導度減少の要因が熱的に回復したために起

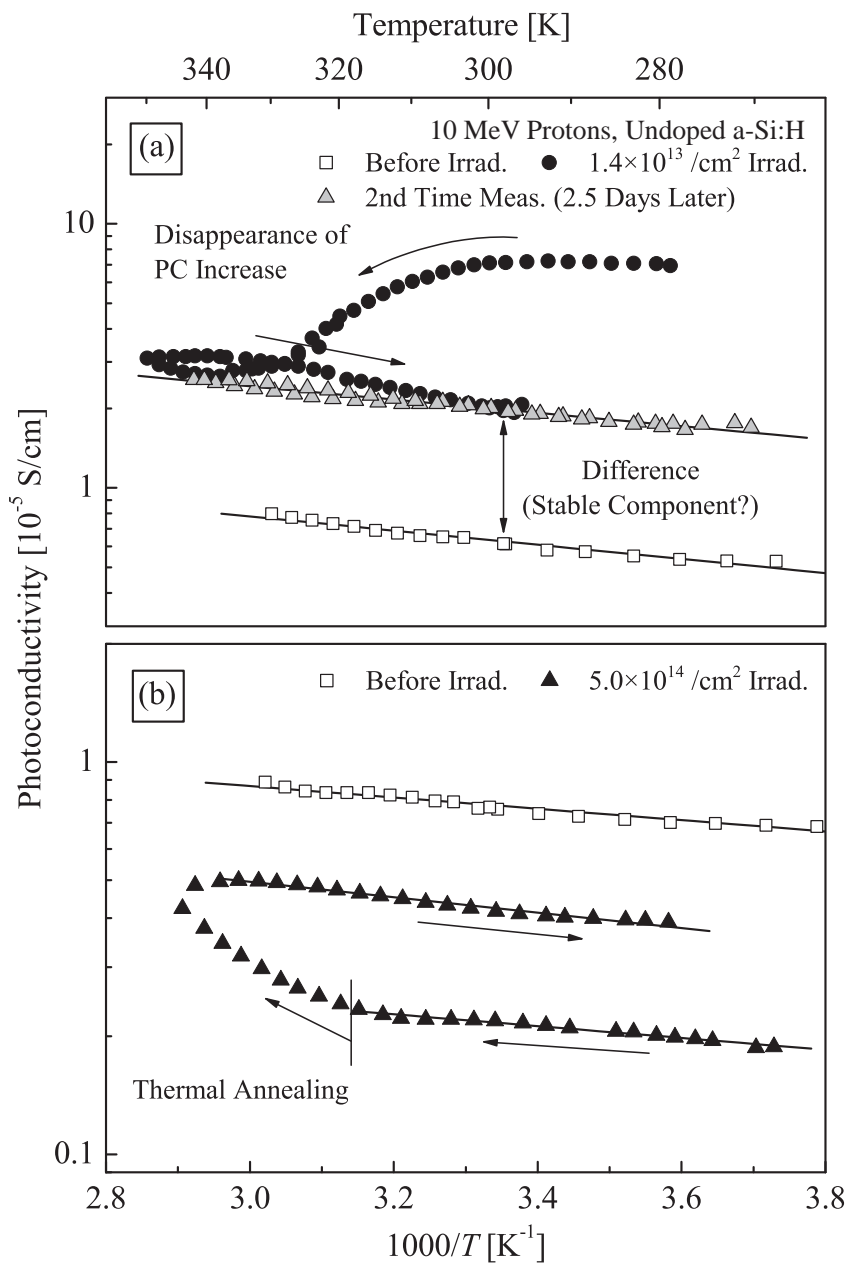


図 3.8 10 MeV 陽子線照射後の光伝導度の温度特性。フルエンスは (a)  $1.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  (異常上昇のピーク付近)、(b)  $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  (初期値よりも低くなる領域)。(a) では照射直後に温度特性を測定し ( $\bullet$ )、2.5 日後に再度測定した ( $\triangle$ )。(b) では照射直後にのみ測定した ( $\blacktriangle$ )。図中の矢印は測定した順序を示しており、未照射は  $\square$  で示されている。

こったものと考えられる。陽子線照射による光伝導度減少の原因やその熱回復機構については後述する。

以上、陽子線照射後の温度特性について総括すると、熱的に不安定な成分による異常上昇を除けば、どちらの照射条件においても温度に対する光伝導度の変化率には大きな変化がなく、温度特性は基本的には変わらないということが明らかになった。これは、キャリアの活性化過程が大きく変化しておらず、試料のアモルファス構造そのものは大きく変化していないということを意味する。このことは照射量から見ても妥当である。伝導度の異常上昇ははじき出し損傷量 (dpa) で言えば  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  dpa で起こっている現象であるため (dpa の算出については 53 ページ、4.4.2 節で説明する)、従って、水素が大量に表面から放出されたり、結晶化や何らかの相転移が起こったりしているというような状況は考えづらく、そういった試料の微細構造上の劇的な変化が伝導度の異常上昇を引き起こしている可能性は排除してよいと思われる。

### 3.5.4 伝導度の異常上昇に対する光安定化処理の影響

本実験では試料に対し繰り返し光照射を行うため、光安定化処理 (26 ページ、3.2.4 節参照) を施していないと測定のたびに光照射劣化による伝導度の減少が起こってしまい、信頼のあるデータを得られない可能性があった。しかし、光安定化処理自体が照射効果に影響を与える可能性もあり、この点については調べておく必要がある。光安定化処理を施した試料と施していない試料に対し、10 MeV 陽子線を同時に照射して暗伝導度と光伝導度をそれぞれ測定した結果を図 3.9 に示す。試料作製から実験開始までに多少の日数が経過しており、試料を取り扱う上で完全に光照射劣化を排除することはできなかったため、光安定化処理を実施していない試料についても幾分光照射劣化が生じていることを承知しておかなければ

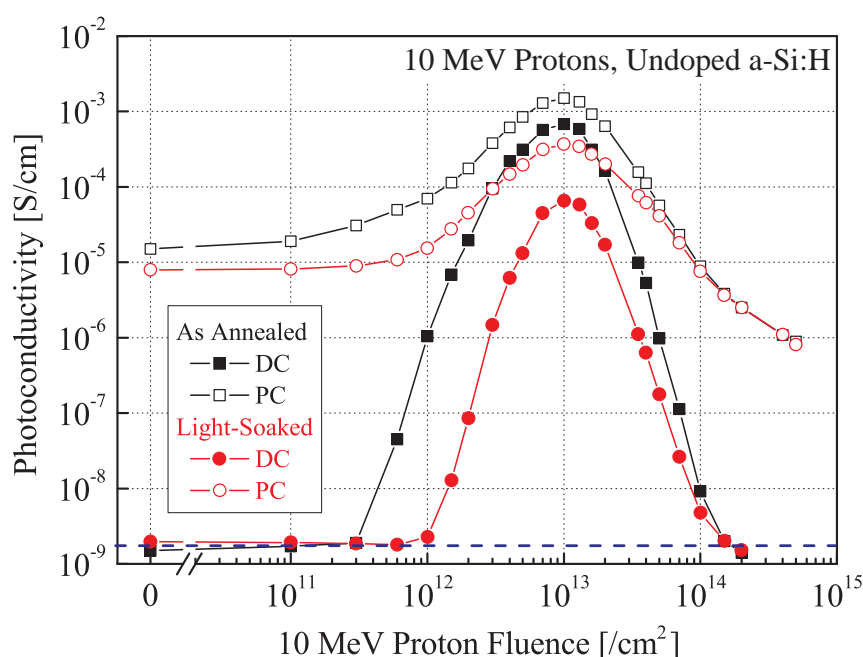


図 3.9 10 MeV 陽子線照射に伴う伝導度変化に対して光安定化処理が及ぼす影響。赤：光安定化処理済試料、黒：未処理試料。青の鎖線は検出限界値を示す。

ならない。従って、試料作製直後では更に高い光伝導度を示していたものと考えられる。

図から明らかなように、光安定化処理を実施した試料が全体的に低い伝導度を示したが、この理由は測定順序にあるものと考えられる。この実験では両方の試料に対して同時に照射し、光安定化処理なし試料の暗伝導度 → 同試料の光伝導度 → 光安定化処理済試料の暗伝導度 → 同試料の光伝導度、の順に測定を行った。従って、安定化処理済試料は照射後多少時間が経ってから測定することになるため、ピークの高さは相対的に低くなってしまう。また、5章で述べるように、伝導度の異常上昇は光照射によって減衰することが分かっているため、光安定化処理なし試料の光伝導度測定の際に当たる光によっても伝導度の減少が促進されている。その証拠に、図 3.9 と全く同じ実験を、安定化処理済試料を先に測定するように実施したところ、光安定化処理済試料の方が伝導度のピークが高くなった。

以上から、光安定化処理は照射効果に影響を与えないことが分かった。ただし、初期の伝導度が減少するため、例えば初期伝導度を 1 として規格化する場合などには注意が必要である。

### 3.6 伝導度変化についての考察

3.5 節で観察された低フルエンス領域での伝導度の異常上昇や高フルエンス領域での減少を理解するために、ここではまず一般的な半導体（例えば単結晶 Si や GaAs など）の電気伝導度が放射線照射によってどのように変化するかについて概説し、今回得られた結果について考察する。

#### 3.6.1 半導体の電気伝導度

まず、半導体の電気伝導についての一般論を述べる [59]。電気伝導度（暗伝導度） $\sigma_d$  は以下の式で定義される。

$$\sigma_d = e(\mu_e n + \mu_h p) \quad (3.2)$$

ここで、 $e$  は素電荷 ( $1.602 \times 10^{-19}$  [C])、 $\mu_e$  と  $\mu_h$  はそれぞれ電子と正孔の移動度 [ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ] であり、 $n$  は伝導帯の電子濃度、 $p$  は価電子帯の正孔濃度 [ $/\text{cm}^3$ ] である。しかし、多くの場合、電子移動度と正孔移動度には大きな差があるため、片方の寄与は無視できる。非ドーパ a-Si:H の場合、電子移動度が正孔移動度よりも十分に大きいので、

$$\sigma_d = e\mu_e n \quad (3.3)$$

となる。不純物ドーパされた半導体の場合は少数キャリアの寄与は無視され、多数キャリアの寄与のみを考えればよい。

半導体に光を照射すると、価電子帯の電子は伝導帯に励起され、非平衡キャリアとなる。非平衡キャリアはある寿命  $\tau$  を持って再結合するが、再結合しなかったものは電気伝導に寄与する。これを光伝導といい、光照射下にある半導体の電気伝導度  $\sigma$  は、暗伝導度と光伝導度の和で表わすことができる。

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p = e\mu_e(n + \Delta n) \quad (3.4)$$

$$\sigma_p = e\mu_e \tau_e G \quad (3.5)$$

$$\Delta n = \tau_e G \quad (3.6)$$

$\Delta n$ 、 $\tau_e$ 、 $G$  はそれぞれ、非平衡キャリア密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]、キャリア寿命 [s]、キャリア生成率 [ $\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ] である。ただし、式 3.6 は 5.1.2 節 (61 ページ) で述べるように、励起光強度が大きい条件などにおいては必ずしも成立しない。

非ドープ a-Si:H の場合、暗伝導度が非常に小さいため、本研究で行う光伝導度測定の条件 (光強度) では暗伝導は十分に無視でき、 $\sigma \sim \sigma_p$  となる。非ドープ a-Si:H の光伝導に関しては基本的に式 3.6 が成立するものとして取り扱う。これは光強度に対する光伝導度の依存性がほぼ 1 であることからみて妥当である (61 ページ、5.2 節参照)。

### 3.6.2 放射線照射による半導体の電気伝導度の変化

それでは、放射線照射によって半導体の電気伝導度はどのように変化するであろうか。4.4.1 節 (52 ページ) にて解説するが、半導体の場合は放射線によるはじき出し損傷効果 (Displacement Damage Effect) によって原子変位や欠陥生成といった構造上の変化が生じる。これらはバンド間で何らかの局在準位としてはたらくため、半導体特性に大きな影響を及ぼす。

はじき出し損傷効果によって生成した欠陥準位は、キャリアの再結合中心としてはたらくことが多く、キャリア寿命  $\tau$  の低下をもたらす。これは以下の式で表現される [60]。

$$\frac{1}{\tau_\phi} = \frac{1}{\tau_0} + K\phi \quad (3.7)$$

ここで、 $\tau_0$  は初期キャリア寿命 [s]、 $\phi$  は照射量 [ $\text{cm}^{-2}$ ]、 $\tau_\phi$  は  $\phi$  まで照射されたときのキャリア寿命 [s]、 $K$  は損傷係数 [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] である。

また、不純物ドープされている半導体の場合、欠陥準位はドナー準位またはアクセプタ準位を補償することがある。すなわち、n 型または p 型半導体の場合、キャリア濃度は照射とともに減少していく。これをキャリア枯渇効果 (Carrier Removal Effect) と呼ぶ。キャリア枯渇効果は以下の式で表現される [61]。

$$n_\phi = n_0 \exp\left(\frac{-R_c\phi}{n_0}\right) \quad (3.8)$$

ここで  $n_0$  は初期キャリア濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]、 $n_\phi$  は照射後のキャリア濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ] で、 $R_c$  はキャリア枯渇係数 [ $\text{cm}$ ] と呼ばれる。キャリア枯渇係数  $R_c$  と先に示した損傷係数  $K$  は、半導体の耐放射線性を評価する重要なパラメータとなる。例えば、はじき出し損傷効果に伴う照射欠陥の蓄積がデバイス特性の劣化と強い相関をもつ太陽電池の場合、 $R_c$  と  $K$  を用いて放射線による発電特性の劣化を予測することが可能である [62, 63]。

ただし、すべての半導体がキャリア枯渇効果を示すわけではないことに注意しなければならない。欠陥準位自身がドナー準位またはアクセプタ準位となって、キャリア転換を引き起こす場合もある。例えば、n 型 Ge は p 型へと転換し [64, 65]、チョクラルスキー (Czochralski: CZ) 法によって作製した Si は p 型から n 型へと転換する [66]。これらは結局、照射欠陥がバンド間でどのような準位としてはたらくかによって決まるものであり、必ずしも照射欠陥が一種類であるとは限らないため現象はかなり複雑であるが、キャリア枯渇効果が起こる場合においては、上記の式が第一義的には適用できると考えられている。

従って、キャリア寿命が低下して光伝導度が減少し、その一方で、キャリア枯渇効果によりキャリア濃度が減少して暗伝導度が減少することになる。移動度  $\mu$  やキャリア生成量  $G$  は必ずしも一定ではない

が、本章で行った実験の範囲内においては一定であるとみなしてもよい。移動度はフォノン散乱や不純物散乱によって決まる物性値であるが、これらの散乱機構は本章で行った照射量ではほとんど変化しないのは明らかである [67]。

### 3.6.3 陽子線照射による非ドープ a-Si:H の伝導度変化についての考察

本章で得られた非単調な伝導度の変化は、伝導度の変化を引き起こす要因が複数存在していることを示唆しており、3.6.2 節で記したような一般的な半導体の照射効果ではうまく説明できないことは、式 3.7 や式 3.8 が単調減少を表現していることから明らかである。また、光照射やはじき出し損傷が起こらない低エネルギー電子線照射による伝導度の減少を表現できる伸張型指数関数（式 2.4）についても同様である [39]。

暗伝導度の急激な上昇については、移動度が数桁にわたって急激に変化するとは考えにくいことから、キャリア濃度が上昇しているのではないかと考えるのが妥当であろう。しかし、これはあくまで式 3.3 が成立するという前提としているため、キャリア濃度が増えたとする証拠は何一つなく、PPC やそれに類似した現象によって見かけ上高い伝導度を示している可能性も否定できない。もし仮にキャリア濃度が増えたとすると、ドナーかアクセプタのどちらが増えたのかを考える必要がある。その場合、図 3.10 に示すように、p 型 a-Si:H は光伝導度が高くないため [68]、ドナー準位が生成して n 型になっていると考えるのが妥当である。ただしこのドナーは、3.5.2 節（34 ページ）および 3.5.3 節（35 ページ）で示されたように準安定なものであり、室温で放置しておいたり室温以上に加熱したりすることによって消失してしまうような性質をもっている。照射によって生じたドナー型欠陥あるいはそのような性質を

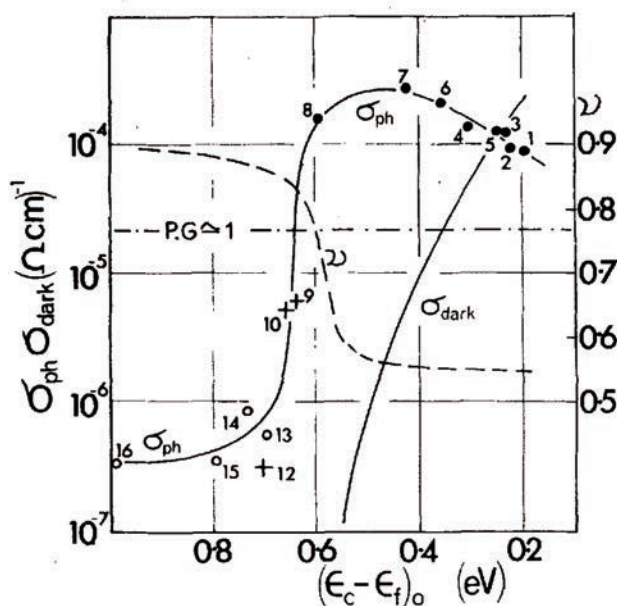


図 3.10 暗状態でのフェルミ準位エネルギーと暗伝導度、光伝導度の関係。○：B ドープ、+：非ドープ、●：P ドープの光伝導度であり、左側が p 型、右側が n 型となっている。文献 [68] より抜粋。

もつ何かが急激に蓄積し、暗伝導度および光伝導度の上昇をもたらすが、これは照射量がさらに増えると消失してしまう、あるいはキャリア枯渇効果によって補償されてしまうために、高フルエンス領域では減少に転じるのではないかと考えられる。後者の考え方に従う場合、ドナー型欠陥は低フルエンス領域ですでに生成量が飽和しており、生成率が相対的に低い照射欠陥が高フルエンス領域でキャリア枯渇効果をもたらすと推測される。キャリア枯渇効果をもたらす欠陥の候補は DB である。DB は放射線照射によって大量に生成、蓄積し、電気特性を劣化させることが多くの研究から分かっていることから [32, 35, 69]、高フルエンス領域では DB 密度が増大し、キャリア寿命の低下、すなわち、光伝導度の減少を引き起こしていることは明らかであろう。

### 3.7 まとめ

本章では、10 MeV 陽子線照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化を調べ、両者がフルエンスの増加と共に一旦急激に上昇してから減少するという非単調な変化を示すことを明らかにした。このような照射に伴う伝導度の特異な変化は過去にほとんど報告されておらず、未解明な点が多かったが、本研究はその詳細について明らかにした。

まず、 $1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  付近をピークに持つ伝導度の異常上昇は、照射後は時間経過と共に徐々に減衰する性質をもち、300 K 以上で急激に緩和するような熱的に不安定なものであることを明らかにした。また、本研究で調べた陽子線照射量 ( $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  以下) では、光伝導度の温度特性はほとんど変化しないことも分かった。

伝導度の異常上昇が起こるのは、ドナー準位を生み出す何らかの欠陥が低フルエンス領域においてのみ生成しているからであると推測される。一方、高フルエンス領域では光伝導度は初期値よりも小さくなるが、これは照射欠陥、すなわち DB の蓄積によってキャリア寿命が減少しているからであると結論する。





## 第 4 章

# 放射線照射による a-Si:H 半導体の伝導度変化と依存パラメータ

### 4.1 はじめに

照射効果についての系統的な知見を得ることは、耐放射線性デバイスの設計にとって必要不可欠であるばかりでなく、照射効果のメカニズムを解明するためにも非常に重要である。本章では、暗伝導度、光伝導度変化の放射線種依存性や、試料のドーピング条件の違いによる変化などについて明らかにする。また、それら一連の変化がどのようなパラメータによって支配されているのかについて考察する。

### 4.2 自己イオン照射による暗伝導度、光伝導度変化

ここでは、イオン種、入射エネルギー依存性をみるために、0.10~10 MeV 陽子線あるいは 2.8 MeV Si イオンを照射した場合の結果について記す。

図 4.1 は非ドーブ a-Si:H に 0.10~10 MeV 陽子線および 2.8 MeV Si イオンが入射したときの、深さ方向に対する全エネルギー付与の変化であるが、深さ方向に対してほぼ均一にエネルギー付与が行われることが分かる。これは、これら粒子線の飛程が試料の膜厚 (210~300 nm) よりも十分に長いためである。エネルギー付与の計算についての詳細は 4.4.2 節 (53 ページ) にて説明する。

#### 4.2.1 非ドーブ a-Si:H の結果

非ドーブ a-Si:H の結果を図 4.2 に示す。3.0 MeV 陽子線照射の測定では、測定系に ADC 6243 を使用したため、伝導度の検出限界値が  $5 \times 10^{-9}$  S/cm 程度と高く、図 4.2(a) では照射前から  $5.0 \times 10^{11}$  /cm<sup>2</sup> 未満および  $1.0 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> 以降での暗伝導度は測定できなかった。

陽子線照射では 3 条件のエネルギーで実験したが、10 MeV、3.0 MeV、0.10 MeV とエネルギーが低くなるにつれ暗伝導度と光伝導度のピーク値は小さくなり、ピークが現れるフルエンスも小さくなった。いずれの場合も暗伝導度と光伝導度のピークは一致した。しかし、2.8 MeV Si イオン照射では伝導度の上昇は見られず、単調に減少した。なお、0.10 MeV 陽子線照射の結果では光伝導度の上昇が顕著ではな

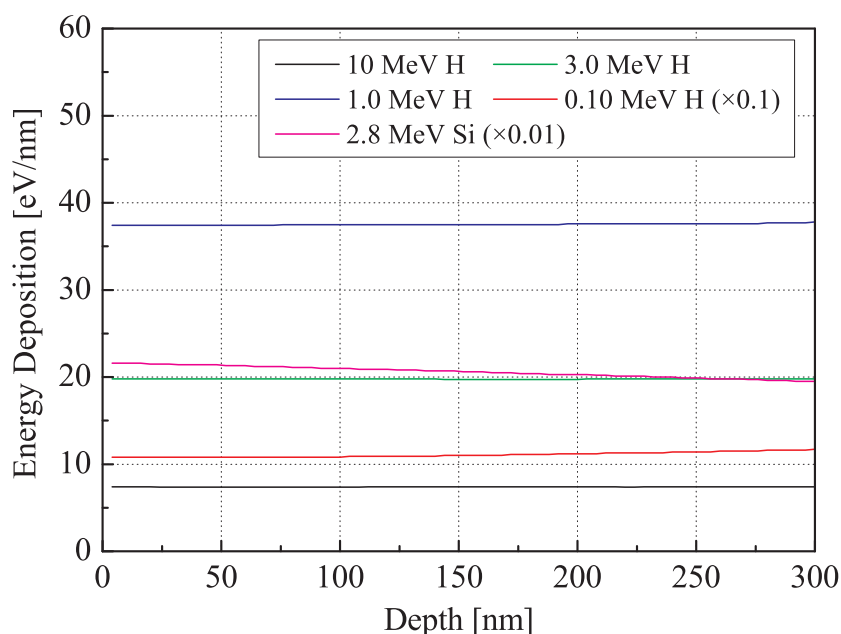


図 4.1 試料の深さ方向に対する粒子線の全エネルギー付与の変化。黒線：10 MeV 陽子線、緑線：3.0 MeV 陽子線、青線：1.0 MeV 陽子線、赤線：0.10 MeV 陽子線、桃線：2.8 MeV Si イオン。0.10 MeV 陽子線は縦軸のスケールが 0.1 倍に、2.8 MeV Si イオンの場合は 0.01 倍になっていることに注意。

いためわかりづらいが、 $5.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  をピークにして初期値の 1.4 倍まで上昇している。0.10 MeV 陽子線をこの程度のフルエンスまで照射しても試料の温度はほとんど上昇しないため、これは確かに陽子線照射に起因した変化である。フルエンスが増えるといずれの条件でも暗伝導度、光伝導度は減少するが、陽子線照射ではエネルギーが低くなるほど顕著に減少した。

#### 4.2.2 n 型 a-Si:H の結果

同じく n 型 a-Si:H の結果を図 4.3 に示す。全体的に減少の傾向が目立ち、高フルエンス領域ではいずれも激しい減少を示した。この伝導度の減少は、陽子線のエネルギーが低いほど、また Si イオンの方が顕著であった。しかし、非ドーパ a-Si:H の結果と同様、陽子線照射の場合はいずれのエネルギーでも低フルエンス領域において伝導度の上昇が観測された。図 4.3 からわかりづらいので、暗伝導度変化の一部を拡大したものを図 4.4 に示す。10 MeV、1.0 MeV、0.10 MeV と、エネルギーが低くなるほどピーク値は小さくなり、またピークフルエンスも小さくなることが分かる。陽子線照射と光伝導度測定を繰り返すと、試料ホルダーが水冷されているとはいえ試料温度はもっぱら上昇していくことから、図 4.4 には温度上昇に伴う伝導度の上昇を考慮したエラーバーを示してある。しかし、ピーク付近のフルエンスで見られる温度上昇はいずれの条件においてもせいぜい  $1^\circ\text{C}$  程度であり、今回の結果に影響するものではない。

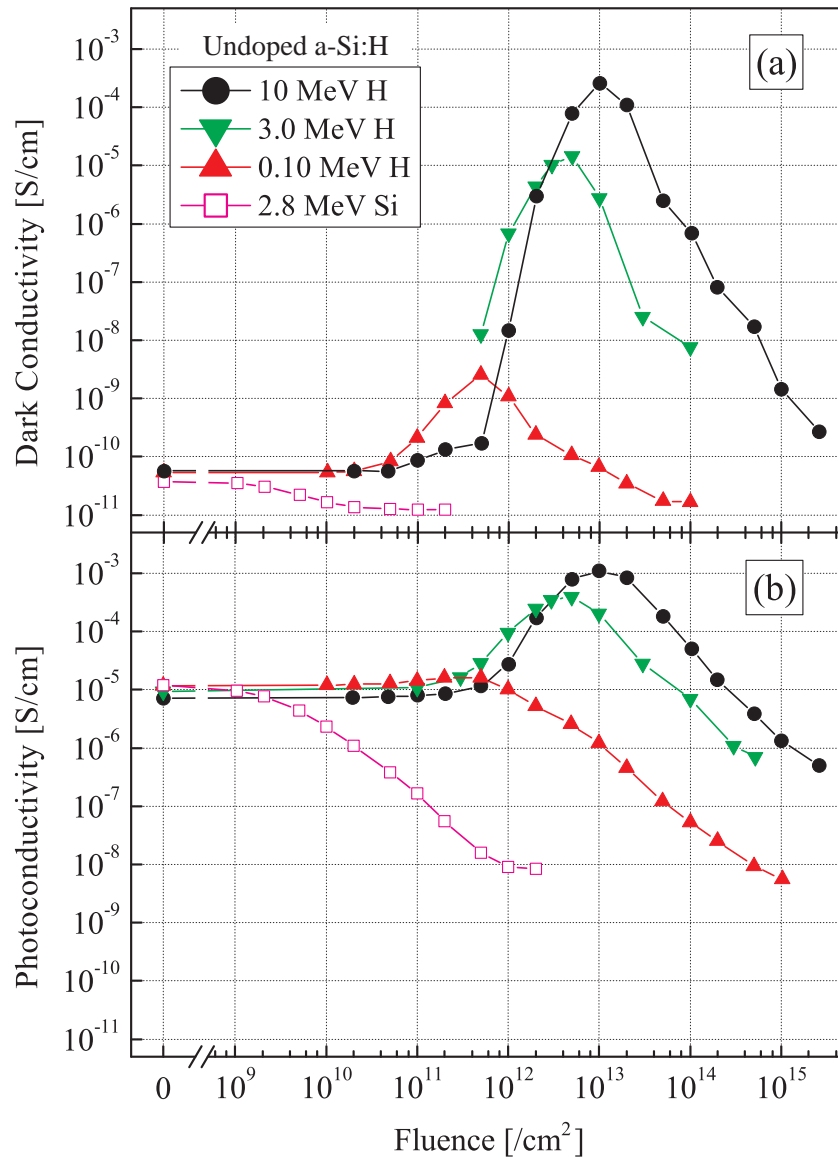


図 4.2 自己イオン照射による非ドープ a-Si:H の (a) 暗伝導度、(b) 光伝導度変化。● : 10 MeV 陽子線、▼ : 3.0 MeV 陽子線、▲ : 0.10 MeV 陽子線、□ : 2.8 MeV Si イオン。

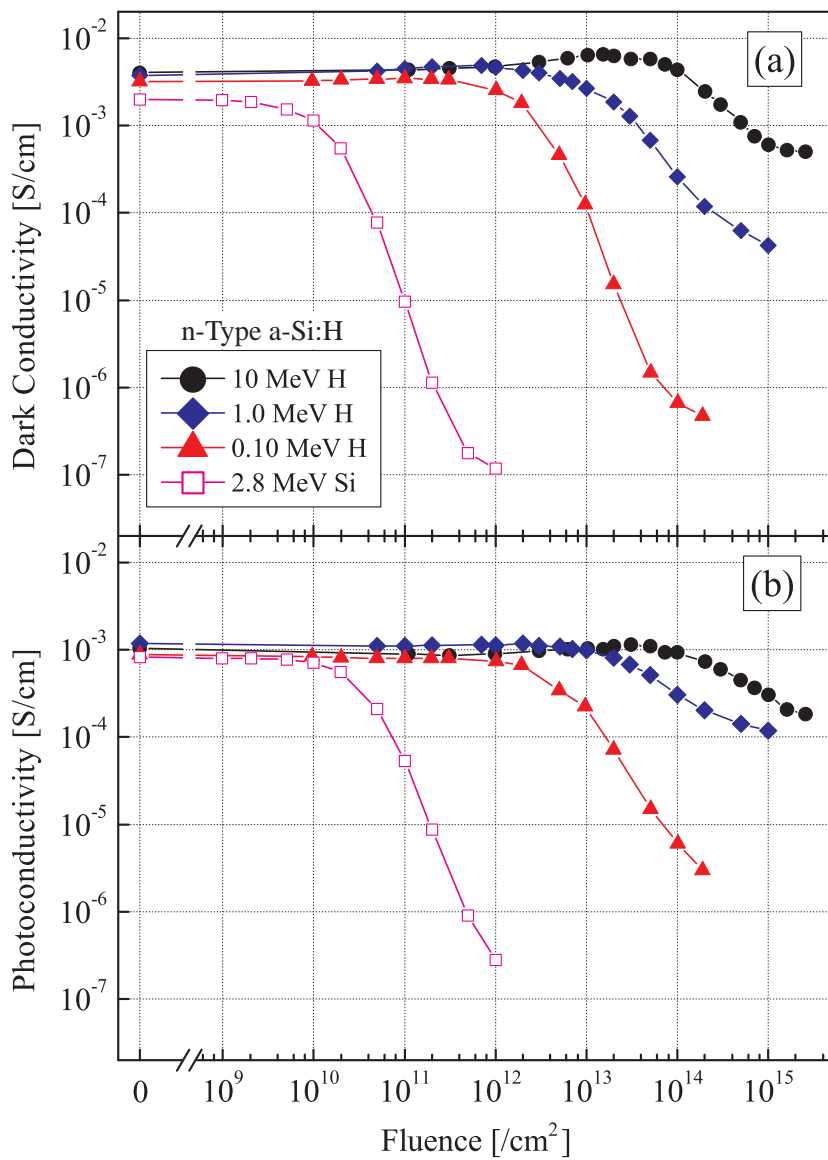


図 4.3 自己イオン照射による n 型 (P ドープ) a-Si:H の (a) 暗伝導度、(b) 光伝導度変化。◆ は 1.0 MeV 陽子線の結果であり、他は図 4.2 と同様である。

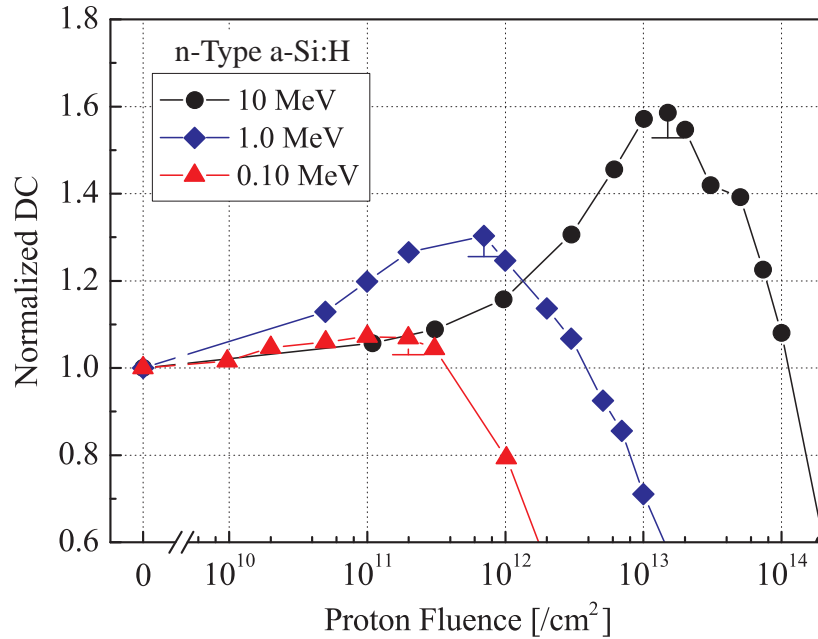


図 4.4 陽子線照射による n 型 a-Si:H の暗伝導度変化（拡大図）。縦軸は初期値を 1 として規格化しており、直線スケールである。図中に示したエラーバーは温度上昇による伝導度上昇を見込んだばらつきを示す。記号は図 4.3 と同様である。

n 型 a-Si:H においても同様に伝導度の異常上昇が起こったという事実は、前章で示した「ドナーが低フルエンス領域においてのみ生成している」という仮説を支持している。要するに、n 型 a-Si:H のキャリア濃度は陽子線照射によって若干キャリア濃度が上昇したために暗伝導度が上昇したのであり、更に照射すると深い準位の欠陥、すなわち DB の蓄積によってキャリア枯渇効果が起こって暗伝導度が減少する、というシナリオである。

n 型 a-Si:H はキャリア濃度が  $6.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  と高いため、ホール測定によって照射前後でのキャリア濃度の変化を調べることができ、キャリア枯渇効果が確かに起こっているかどうかを明らかにすることができる。そこで、Van der Pauw 型電極を施した n 型 a-Si:H に 1.0 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  照射し、照射後なるべくすぐにホール測定を行った。その結果を表 4.1 に記す。照射後、移動度はほとんど変化がないかやや減少した程度である一方、キャリア濃度は初期値の 1.8 % にまで減少した。これは暗伝導度の減少率 1.1 % とおおよそ一致する。従って、照射による暗伝導度の減少はキャリア濃度の減少に起因していること、すなわち、キャリア枯渇効果が起こっていることが明らかとなった。このキャリア枯渇効果の原因は、過去の知見からみて、深い準位を形成する DB の蓄積であると考えて間違いない。

ただし、ホール測定によって求められるキャリア濃度や移動度についてはかなり注意が必要で、3.2.2 節（24 ページ）で述べたように、ホール異常が起こり、移動度は移動度端付近でのキャリアのドリフト移動度よりも小さいため、両者はホールキャリア濃度、ホール移動度として、実際に電気伝導に参与するキャリア濃度やドリフト移動度とは区別して考えるべきである。しかし、ホールキャリア濃度、ホール移動度は、本来のキャリア濃度やドリフト移動度に対して相関があるので、ホールキャリア濃度の減少率はそのまま本来のキャリア濃度の減少率と考えてよい。

表 4.1 1.0 MeV 陽子線  $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  照射前後での n 型 a-Si:H の暗伝導度、キャリア濃度、移動度の変化。

	暗伝導度 [S/cm]	キャリア濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]	移動度 [ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ]
照射前	$3.7 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{17}$	0.055
照射後	$4.2 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{16}$	0.045

### 4.2.3 p 型 a-Si:H の結果

p 型 a-Si:H の結果を図 4.5 に示す。p 型 a-Si:H の暗伝導度、光伝導度は他の結果とは異なり、全て単調減少した。10 MeV 陽子線を照射した場合の暗伝導度の結果では  $2 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  付近で若干上昇しているように見えるが、これは温度上昇によるばらつきの範囲内である。伝導度減少の傾向は他の試料と同様で、陽子線エネルギーが低いほど、また Si イオンの方が伝導度の減少が顕著であった。

前章で示した「ドナーが低フルエンス領域においてのみ生成する」という仮説を支持するなら、p 型試料では、低フルエンス領域においてドナーが生成することでアクセプタが補償されてキャリア濃度（暗伝導度）は減少するが、フルエンスの増大に伴ってドナーは消失して再び p 型に戻り、そして、高フルエンス領域では DB の蓄積によってキャリア枯渇効果が起こってキャリア濃度（暗伝導度）が再び減少するという、かなり複雑な挙動を示すことが予想されたが、実際はそうにはならなかった。a-Si:H 半導体はドーピング効率がかなり低いいため、多量の不活性なドーパント（p 型の場合は B）が含まれている。これがドナーの生成あるいは活性化に対して抑制効果をもっている可能性はあるが、推測の域を出ない。

### 4.2.4 n 型、p 型 a-Si:H の光感度変化

ところで、キャリア枯渇効果によるキャリア濃度の減少は、光感度の変化を調べることによって明らかにすることができる。光感度  $P$  は暗状態での伝導度と光照射下での伝導度の比で定義される。

$$P = \frac{\sigma_{\text{DC}} + \sigma_{\text{PC}}}{\sigma_{\text{DC}}} \quad (4.1)$$

a-Si:H の光感度は、DB 密度が十分に低減されている条件であれば、真性に近いものほど高くなり、ドーピング濃度が高いものほど低くなる傾向にある。

n 型および p 型 a-Si:H の光感度の変化を図 4.6、4.7 に示す。n 型、p 型ともに照射によって光感度が上昇することが分かる。これはキャリア枯渇効果によってキャリア濃度が減少していることを示唆している。フルエンスに対する光感度の上昇率は、陽子線エネルギーが低いほど、また Si イオンの方が大きい。これは暗伝導度の減少率と対応しており、暗伝導度の減少と光感度の上昇はどちらもキャリア濃度の減少に起因していることが分かる。しかしながら、0.10 MeV 陽子線照射と 2.8 MeV Si イオン照射の場合は、高フルエンス側で光感度はむしろ減少した。これは深い準位を形成する DB が大量に蓄積したことによってバンド構造が崩れてしまい、半導体特性のひとつである光伝導が失われはじめている様子を表していると考えられる。この点については 7 章にて詳述する。

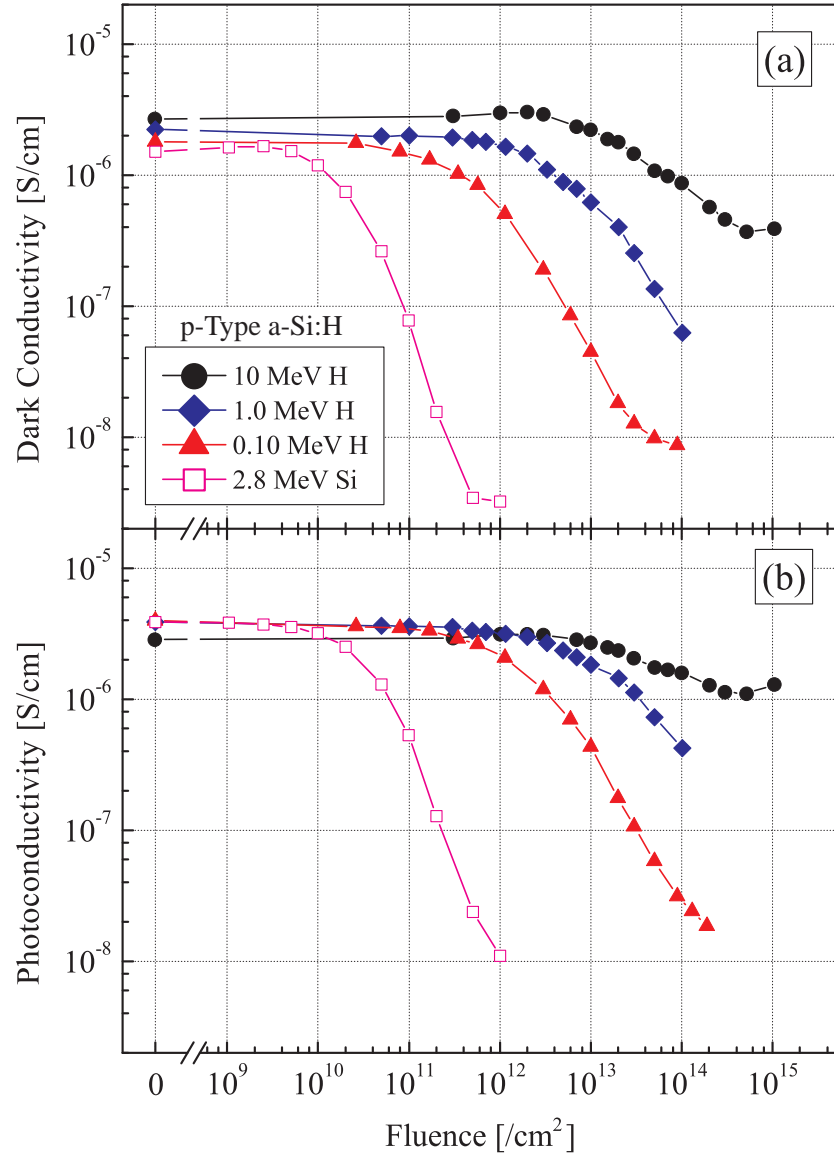


図 4.5 自己イオン照射による p 型 a-Si:H の (a) 暗伝導度、(b) 光伝導度変化。記号は図 4.3 と同様である。



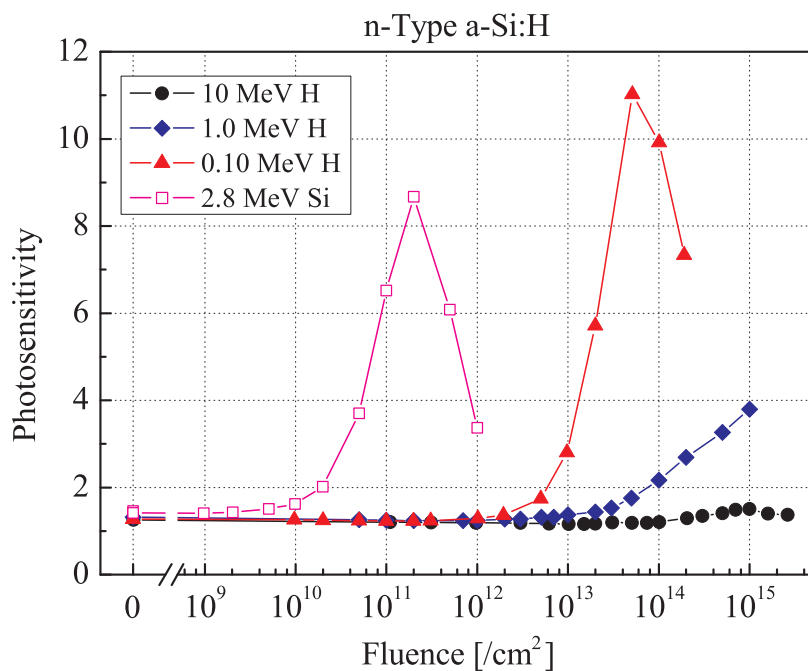


図 4.6 自己イオン照射による n 型 a-Si:H の光感度変化。記号は図 4.3 と同様である。

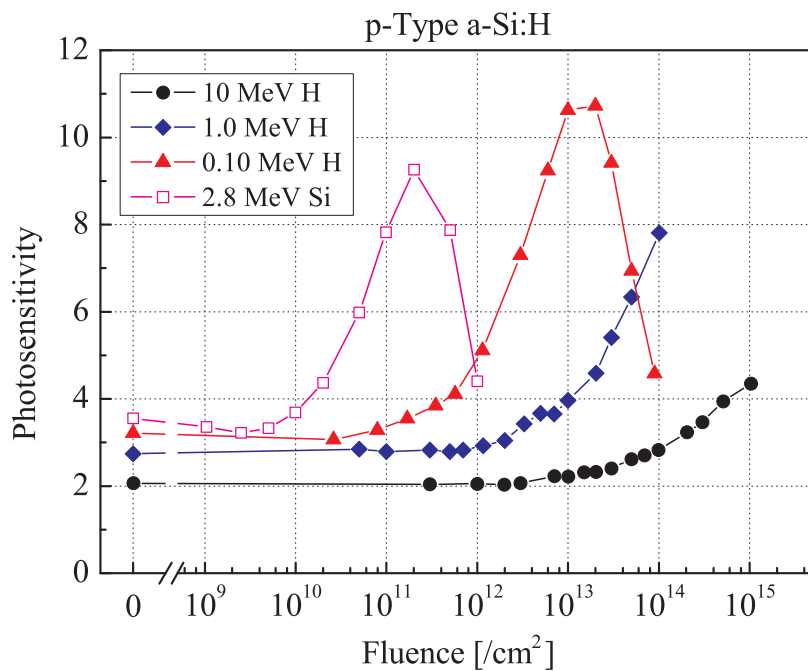


図 4.7 自己イオン照射による p 型 a-Si:H の光感度変化。記号は図 4.3 と同様である。

### 4.3 高エネルギー電子線照射による暗伝導度、光伝導度変化

ここまで自己イオン照射の結果を示してきたが、他の放射線ではどのような変化がみられるだろうか。ここでは 1 MeV 電子線照射の結果を示す。なお、本実験で使用した高崎量子応用研究所 1 号加速器（電子線加速器）は、大気中照射を想定した構造のため、試料を真空チャンバーに設置しても、照射する電子線は一度必ず大気を通過する。1 MeV の電子線は 50  $\mu\text{m}$  の Ti 箔と 20 cm 程度の大気を透過し、そして再度 50  $\mu\text{m}$  の Ti 箔を透過してから試料に到達するため、実際に試料が照射される電子線のエネルギーは 1 MeV よりも数%低くなっていることを了解する必要がある。しかし、この程度の減衰は試料へのエネルギー付与にほとんど影響を及ぼさず、単に「1 MeV 電子線」と標記することが多いため、今回もそれに倣った。

図 4.8 は 1 MeV 電子線照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化を示したものである。ここで用いた測定系では測定限界が  $1 \times 10^{-7}$  S/cm 程度とかなり高めではあるが、やはり暗伝導度、光伝導度の異常上昇が観測された。しかし、光伝導度のピーク値は  $1.0 \times 10^{13}$  / $\text{cm}^2$  での  $2.7 \times 10^{-5}$  S/cm と比較的低く、わずかに初期値の 3.0 倍であった。この試料はあらかじめ光安定化処理を施してあったが、アニール直後の場合、光伝導度は  $5 \sim 10 \times 10^{-5}$  S/cm 前後の値をとるため、光安定化処理を施していないとこの光伝導度の上昇は観察できない可能性がある。

高エネルギー電子線は半導体の欠陥研究や照射効果研究において非常に頻繁に用いられており、a-Si:H の照射効果、特に、非ドープ a-Si:H の光伝導度の変化についてもいくつかの研究グループが報告している [30,32,33]。しかし、我々が見出した異常上昇はほとんどのグループでは観測されておらず、光伝導度

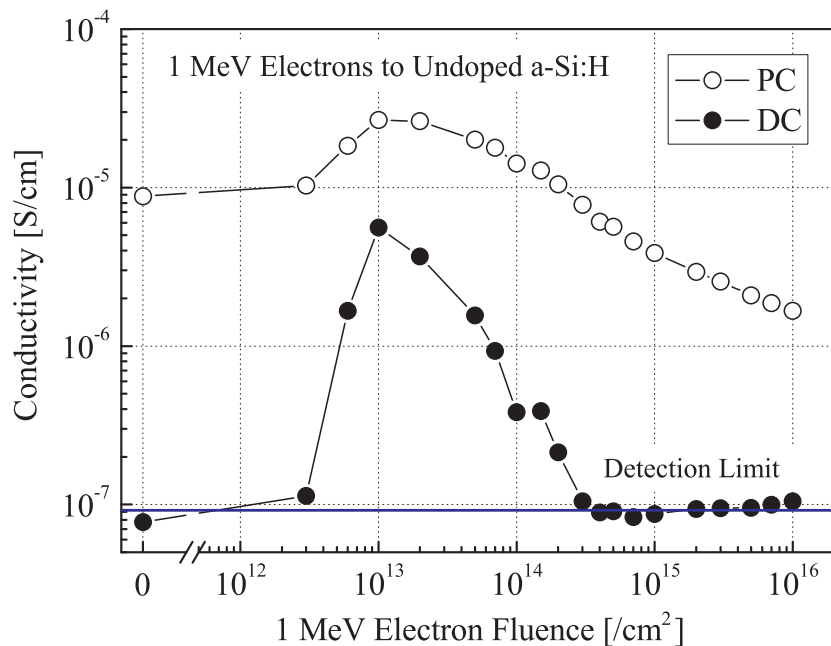


図 4.8 1 MeV 電子線照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度 (●)、光伝導度 (○) 変化。

は電子線照射によって減少すること、それが DB 密度の増加と相関性があり、キャリア寿命の減少に起因していることなどが報告されているのみである。雨倉らによると、ある国際会議において 17 MeV 陽子線照射による伝導度の上昇について発表した後、いくつかのグループが追試として高エネルギー電子線照射実験を行ったが、伝導度の上昇は観察されなかった、とのことであった [76]。例えば、Danesh らは 18 MeV 電子線照射後の非ドーパ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化を調べ、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  程度の照射で共に初期値の 10 分の 1 程度に減少したことを報告している [31, 34]。彼らの実験において伝導度の異常上昇が観測されなかったのは、その場測定でないためにフルエンス条件を細かく設定することができず、 $10^{14} / \text{cm}^2$  以下の低フルエンス領域での照射効果を観察できなかったからであろう。また、その場測定でないために、照射から測定までに相当の時間が経過しており、異常上昇の準安定性を考えれば、うまく観測できなかった可能性もある。

実際、その場測定系を構築して 3.5 MeV 電子線照射直後の暗伝導度を測定した Navkhandewala らは、この異常上昇を観測しており、それが確かに a-Si:H 内部に生成した何らかの欠陥に起因するものであることを見出している [29]。また、Baccaro らは  $\gamma$  線照射によっても同様の異常上昇が観測されることを報告している [70]。従って、放射線を照射された a-Si:H に現れる伝導度の異常上昇は、特定の試料と特定の照射条件によって見出される特異な現象ではなく、非常に普遍的な現象であるといえるだろう。しかし、その普遍的な現象を見出すためには、その場測定系を構築し、フルエンス依存性について細かく観察してやる必要があることから、多くの場合は見逃されてしまっていたのではないかと思われる。

## 4.4 解析

### 4.4.1 伝導度変化を支配するパラメータ

以上、放射線照射された a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化を詳細に調べてきたが、これらがいったいどのようなパラメータに支配されているか、放射線が a-Si:H に入射した際に起こるどのような相互作用が原因となっているかを調べることは、照射効果を明らかにする上で非常に重要である。

3 章でも述べたように、物質に粒子線が入射すると、電子系との相互作用による非弾性散乱と、原子系との相互作用による弾性散乱を受けて粒子線はそのエネルギーを失っていく。前者の機構によって粒子線が単位長さあたりに失うエネルギーを電子的阻止能 (Electronic Stopping Power)、後者によるものを核的阻止能 (Nuclear Stopping Power) と呼ぶが、本論文では物質にエネルギーが付与されるという観点に基づき、それぞれ電子的エネルギー付与 (Electronic Energy Deposition)、核的エネルギー付与 (Nuclear Energy Deposition) と呼ぶことにする。物質が粒子線から与えられる単位長さあたりのエネルギー、すなわち全エネルギー付与  $S$  は、この電子的エネルギー付与  $S_e$  と核的エネルギー付与  $S_n$  の和で表わされる。

$$S = S_e + S_n \quad (4.2)$$

単位は eV/nm などである。一般的な結晶半導体の場合、電子的エネルギー付与によって生じる励起電子は原子間の共有結合を切断できるほどのエネルギーをもつことはほとんどないため、電気特性の変化は  $S_e$  と相関をもたない。一方、核的エネルギー付与には原子変位や欠陥生成といった構造上の変化が伴い、これら照射欠陥はバンド間で何らかの準位としてはたらくため、キャリア寿命減少やキャリア枯渇と

いった現象を引き起こす。これははじき出し損傷効果 (Displacement Damage Effect) と呼ばれており、はじき出し損傷量 (Displacement Per Atom: dpa) という標的 1 原子あたりに起こるはじき出しの回数によって評価することができる。

しかし、a-Si:H においては一般的な半導体とは異なる現象が生じる。SW 効果から分かるように、a-Si:H における欠陥の生成しきい値エネルギーは結晶半導体のそれと比べて圧倒的に低く、放射線の電子励起効果によっても欠陥が生成し電気特性が劣化する (18 ページ、2.6.2 節参照)。従って、はじき出し損傷効果と電子励起効果の両方が欠陥生成、すなわち電気特性変化に寄与することになるが、それでは、両者のうちのどちらが欠陥生成に対して支配的なのだろうか。

ところで、太陽電池における発電特性の放射線劣化は、構成している半導体材料中の照射欠陥と強い相関をもつことが知られているが、Srouer らは a-Si:H 太陽電池に様々なエネルギーの陽子線や、電子線、X 線を照射した結果を比較し、発電特性の劣化がイオン化線量 (Ionizing Dose)、すなわち電子的エネルギー付与によってスケーリングできることから、a-Si:H 太陽電池の放射線劣化現象は主に電子励起効果による欠陥生成に起因していることを主張している [8]。しかし、島崎らは同じく a-Si:H 太陽電池に電子線および陽子線を照射し、電子線照射の場合は発電特性の劣化がイオン化線量によってスケーリングされるが、陽子線照射の場合はむしろ NIEL (Non-Ionizing Energy Loss) によってスケーリングされることを報告しており [9]、統一的な見解は得られていない。なお、NIEL は dpa よりも実際の欠陥生成量を反映する指標として Summers らによって考案されたものであり [71]、NIEL は結晶半導体によって構成される太陽電池の放射線劣化を非常によくスケーリングできることが分かっている [72]。

このような異なる実験結果が得られた原因のひとつとして、実験方法に起因するデータのばらつきが挙げられる。彼らの実験はその場測定ではなかったために、測定までに試料の特性がある程度変化してしまった可能性がある上、測定点ごとに異なる試料を用いていたことなどがデータのばらつきを生じさせ、その結果如何様にも判断できる実験結果になったのではないかと想像される。また、a-Si:H 太陽電池とはいっても、構成しているのは a-Si:H 半導体だけではなく、二接合型の場合であれば a-SiGe 層などが存在しており、その特性変化も影響しているはずであるため、必ずしも a-Si:H 自身の照射効果のみを反映しているとは言えない。その点、本論文の実験結果は a-Si:H 半導体の照射効果を直に反映しているといえるから、明確な結論が得られることが期待される。

#### 4.4.2 電子的エネルギー付与と dpa の計算

各イオンが試料に与える  $S_e$  や  $S_n$ 、dpa は、SRIM コードを用いて計算することができる [75]。表 4.2 に  $S_e$ 、 $S_n$ 、dpa の値をまとめた。この計算にあたっては、ターゲット密度を  $2.3 \text{ g/cm}^3$ 、組成比を Si : H = 88.4 : 11.6、はじき出しエネルギーを Si = 15 eV、H = 10 eV とし、深さ方向に平均を取って求めた。はじき出しエネルギーはデフォルトで入力されている値である。非ドーパ、n 型、p 型で密度や水素濃度は若干異なるが、表 4.2 の数値を大きく変化させるほどの差ではないため、非ドーパ a-Si:H での計算結果を n 型および p 型にも適用した。

表 4.2 TRIM で計算した  $S_e$ 、 $S_n$ 、dpa の値。

	陽子線				Si イオン
エネルギー	10 MeV	3.0 MeV	1.0 MeV	0.10 MeV	2.8 MeV
$S_e$ [eV/nm]	7.39	19.8	37.5	111	$2.02 \times 10^3$
$S_n$ [eV/nm]	$1.52 \times 10^{-3}$	$6.95 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-2}$	0.163	40.4
$S_n/S_e$	$2.06 \times 10^{-4}$	$3.52 \times 10^{-4}$	$4.43 \times 10^{-4}$	$1.47 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-2}$
1 dpa あたりのフルエンス [ $/\text{cm}^2$ ]	$4.55 \times 10^{20}$	$8.08 \times 10^{19}$	$3.21 \times 10^{19}$	$4.48 \times 10^{18}$	$9.84 \times 10^{15}$

#### 4.4.3 電子的能量付与密度、dpa によるスケーリング：非ドーブ a-Si:H の場合

図 4.2 の横軸を電子的能量付与密度 (Electronic Energy Deposition Density) もしくは dpa に変換し、縦軸は初期値を 1 にして規格化した結果を図 4.9 に示す。電子的能量付与密度はフルエンスと電子的能量付与の積であり、単位は  $\text{eV}/\text{cm}^3$  である。

まず、低フルエンス領域において生じる伝導度の異常上昇は、(a) および (b) を見れば分かるように、電子的能量付与密度が  $10^{21} \text{ eV}/\text{cm}^3$  あたりにピークをもつ。しかし、(c) および (d) のように横軸に dpa をとった場合、陽子線エネルギーが低いときほど高 dpa 側にピークをもつようになってしまい、ピークは一致しない。一方、高フルエンス領域で生じる光伝導度の減少については、(d) に示されているように、dpa によって非常にきれいにまとめられることが分かる。一方、(b) を見ると、電子的能量付与密度では光伝導度の減少をまとめることはできない。以上のことから、伝導度の異常上昇が電子励起効果に起因していること、高フルエンス領域で生じる伝導度の減少にははじき出し損傷効果が主に寄与していることが示唆される。

#### 4.4.4 電子的能量付与密度、dpa によるスケーリング：n 型 a-Si:H の場合

図 4.3 の横軸を電子的能量付与密度もしくは dpa に変換し、縦軸は初期値を 1 にして規格化した結果を図 4.10 に示す。暗伝導度、光伝導度ともに、減少の傾向は dpa によって単一の曲線にまとめられた (図 (c)、(d))。このことは、暗伝導度や光伝導度の減少の原因となっているキャリア枯渇効果やキャリア寿命減少が、はじき出し損傷効果に起因しているということを強く示唆している。

しかし、(c) および (d) を良く見ると、陽子線のデータは良くまとまっているが、Si イオンのデータは全体的に少し上方にずれていて、伝導度の減少量が陽子線の場合よりも小さい。同じ dpa 値でも重イオン照射の方が実際に導入される欠陥の生成率 (損傷効率) が低くなるが [73]、そのような影響が現れているものと考えられる。また、1.0 MeV、10 MeV 陽子線のデータは、高 dpa になると曲線から外れて伝導度の減少が飽和するような傾向を示しているが、正味の欠陥生成率は陽子線照射による欠陥導入率と欠陥の熱回復率のバランスで決まるため、欠陥導入率の低い高エネルギー陽子線ではこれ以上の欠陥が導入できないのではないかと考えられる [39]。

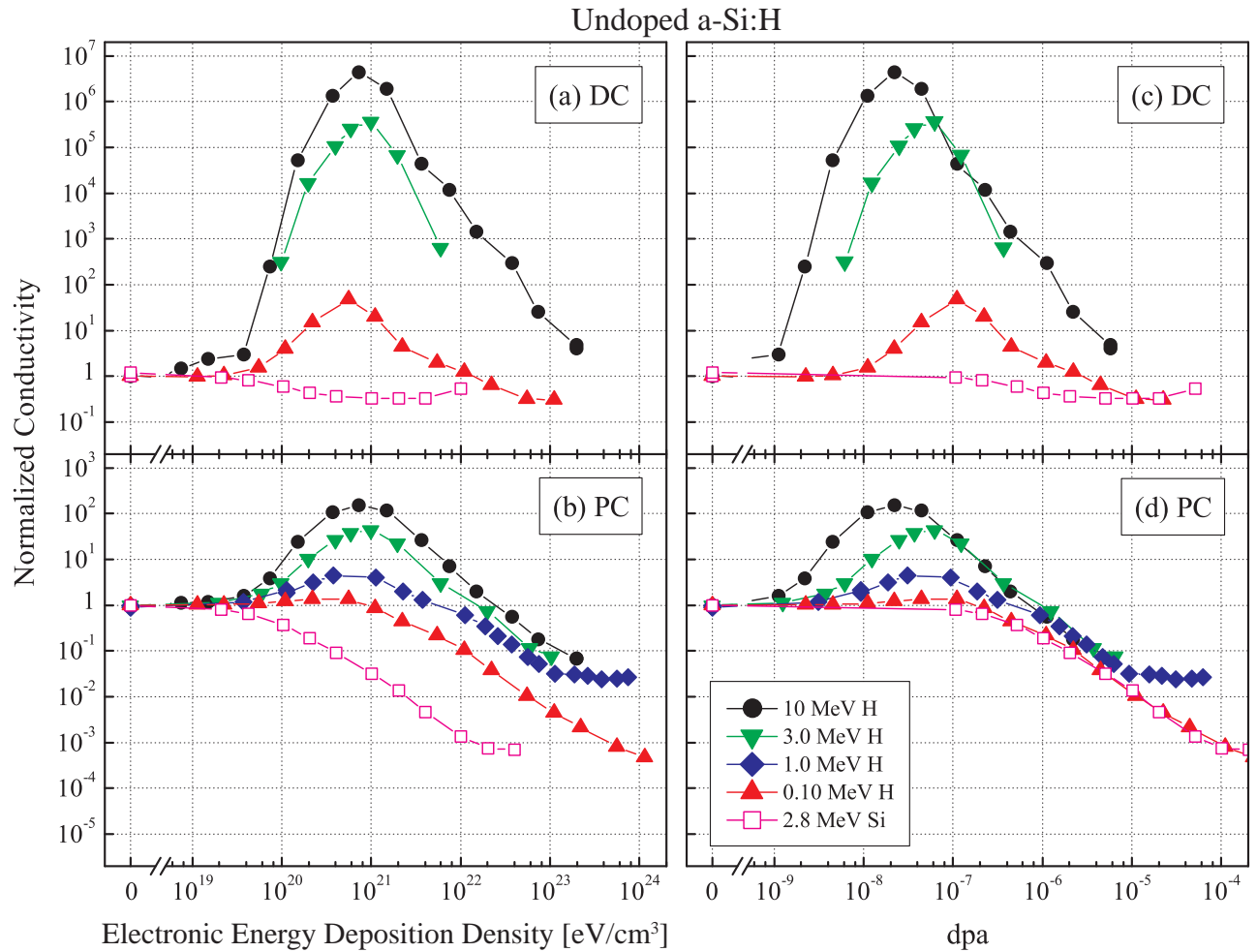


図 4.9 (a) 自己イオン照射による非ドーパ a-Si:H の暗伝導度を電子的エネルギー付与密度でスケールリングしたもの。(b) 光伝導度の電子的エネルギー付与密度スケールリング、(c) 暗伝導度の dpa スケールリング、(d) 光伝導度の dpa スケールリング。縦軸は初期値を 1 として規格化した。記号は図 4.2 および図 4.3 と同様である。

#### 4.4.5 電子的エネルギー付与密度、dpa によるスケールリング：p 型 a-Si:H の場合

図 4.5 の横軸を電子的エネルギー付与密度もしくは dpa に変換し、縦軸は初期値を 1 にして規格化した結果を図 4.11 に示す。n 型 a-Si:H の結果と同じく、暗伝導度、光伝導度ともに、減少の傾向は dpa によって単一の曲線にまとめられた (図 (c), (d))。しかし、陽子線のデータは良くまとまっている一方で、Si イオンのデータはかなり上方にずれていて、あまりまとまっているとは言い難い。n 型 a-Si:H の場合と同様、dpa 値が等しくても Si イオン照射では実際の損傷効率が低いであろうことは予想されるが、n 型の結果よりも顕著に外れており、その原因は不明である。ただし、陽子線照射の低フルエンス領域では、ドナー型欠陥の生成のために Si イオン照射の場合よりもいくらか低くなってしまうということは考えられる。実際そのようなことが起こっているであろうことは 5.3.4 節 (72 ページ) で明らかになる。

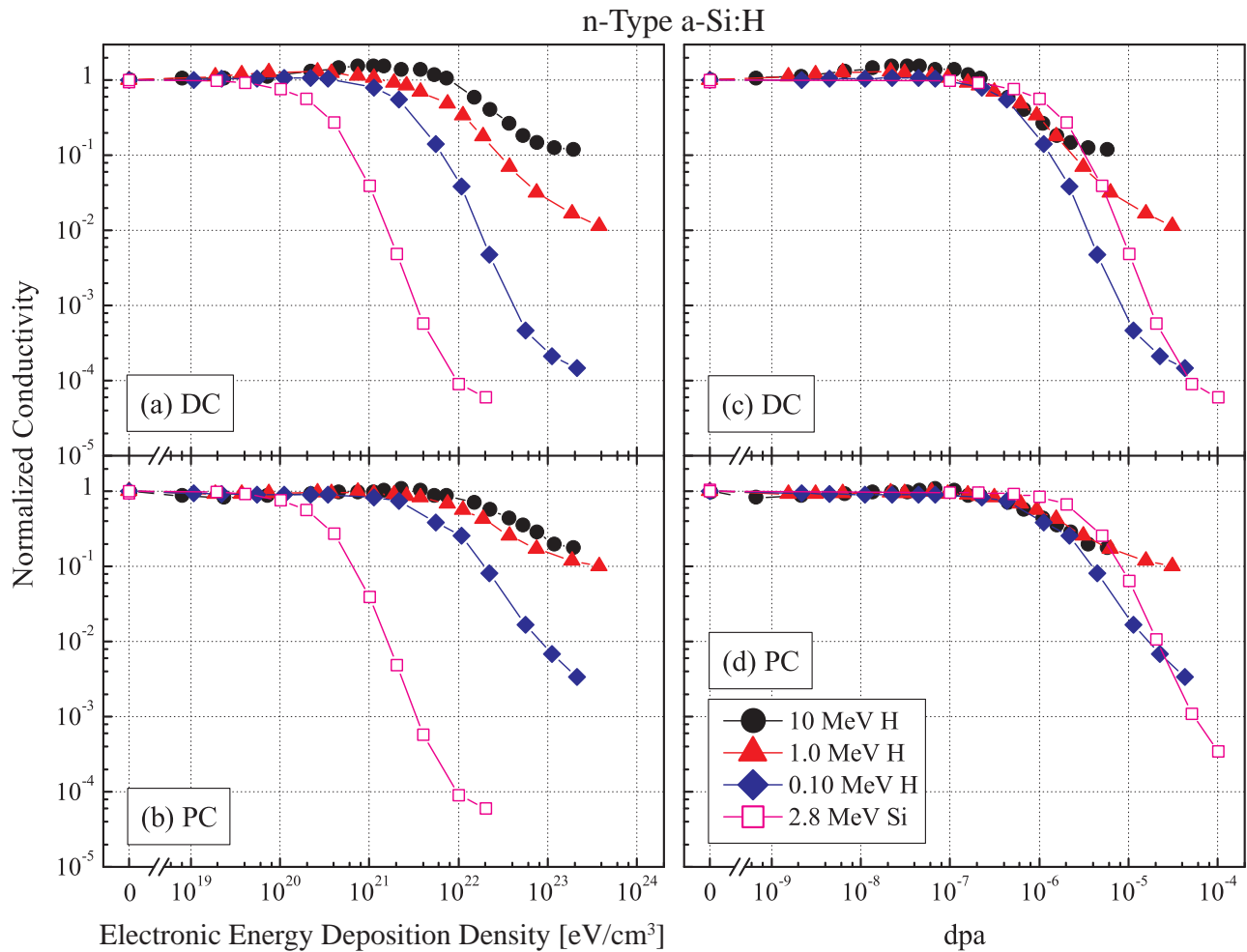


図 4.10 自己イオン照射による n 型 a-Si:H の暗伝導度、光伝導度の電子的エネルギー付与密度またははじき出し損傷量スケリング。縦軸は初期値を 1 として規格化した。記号は図 4.3 と同様である。

#### 4.4.6 暗伝導度と光伝導度の減少メカニズム

伝導度の異常上昇については一旦忘れ、ここでは、高フルエンス領域で現れる暗伝導度、光伝導度の減少メカニズムについてまとめておきたい。伝導度の異常上昇のメカニズムについては 6 章で詳述する。

これまでの議論により、暗伝導度と光伝導度の減少カーブはどちらも dpa によってうまくまとめられることから、はじき出し損傷効果に基づく DB の蓄積が暗伝導度と光伝導度を減少させる原因になっていることが明らかとなった。DB の蓄積はフェルミ準位付近の局在準位を増加させ、3.6.2 節で説明したキャリア寿命の減少とキャリア枯渇効果の両方を引き起こす。

キャリア寿命の減少は、式 3.5 および式 3.3 によると、光伝導度の減少に比例するが、暗伝導度の変化には寄与しない。しかし、フェルミ準位付近の局在準位はキャリア枯渇効果を引き起こすため、n 型や p 型の場合、キャリア濃度が減少することによって暗伝導度が減少する。また、図 4.2(b) を見ると、非

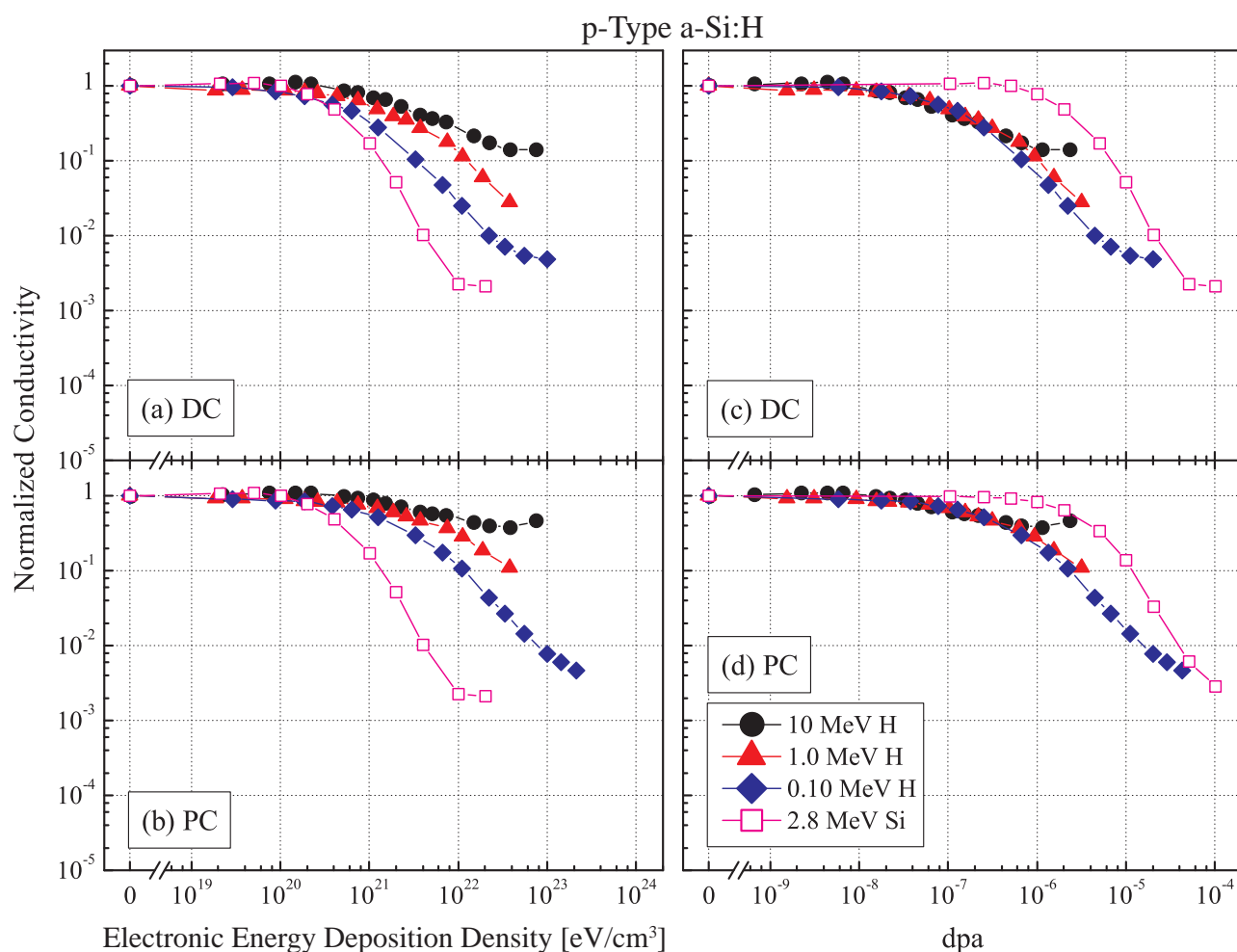


図 4.11 自己イオン照射による p 型 a-Si:H の暗伝導度、光伝導度の電子的エネルギー付与密度またははじき出し損傷量スケール。縦軸は初期値を 1 として規格化した。記号は図 4.3 と同様である

ドーパ a-Si:H も高フルエンス領域での暗伝導度は初期値よりもいくらか低くなっている。これは、未照射の非ドーパ a-Si:H では不純物として含まれる酸素 (O) 原子がドナーとしてはたらいって弱い n 型になっているが、DB 密度の増加に起因するキャリア枯渇効果によって O ドナーが補償されるからであると考えられる。

## 4.5 熱回復効果について

最後に、照射後試料の熱回復効果について調べた結果について述べる。熱回復効果は耐放射線性デバイスへ応用する上でも非常に重要な問題であり、例えば、人工衛星に搭載する宇宙用太陽電池の場合、実際に発電する際は真空中で太陽光を浴び続けるため、表面がかなり高温になる。静止衛星の場合では約  $70^{\circ}\text{C}$  に達し [74]、太陽近傍の探査衛星であれば更に高温になることが予想される。従って、宇宙用太陽電池への応用を考える上では熱回復効果はプラスにはたらく。



光安定化処理をあらかじめ施してある試料に熱処理を施すと、放射線照射劣化だけでなく光照射劣化も同時に回復することになる。従って、熱処理後の試料の伝導度をそのまま初期値と比較することはできない。光安定化処理を行わずに照射後熱処理を行った試料の伝導度を照射前の値と比較することも可能だが、この場合は光照射に対して速やかに暗伝導度、光伝導度が減少してしまうため、比較に耐える結果を得ることは非常に困難であると考えられる。そこで、熱処理後に再度光安定化処理を施し、光安定化処理後の値を比較することで照射によって減少した暗伝導度、光伝導度の回復率を調べることにした。実験手順は次のとおりである。

1. 成膜後試料を光安定化処理
2. 暗伝導度、光伝導度を測定
3. 陽子線照射 (0.10~10 MeV)
4. 照射後試料を熱処理 (150 °C、4 時間、N<sub>2</sub> ガスフロー) し、その後再度光安定化処理
5. 暗伝導度、光伝導度測定、2. と比較

熱処理条件は上記 4. のとおりである。SW 効果によって生じる DB 密度の増加や光伝導度の減少であれば、上記熱処理条件で 100 % 回復することがこれまでの研究から分かっている。

熱処理の結果を表 4.3 に示す。回復率とは、初期値と熱処理後の値の割合を意味する。p 型はいずれも 100 % 近くの値にまで回復したが、n 型と非ドープの試料は多くの場合 100 % までは回復せず、8 割前後にとどまった。一方、0.10 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  まで照射された非ドープ試料では、光伝導

表 4.3 陽子線照射された a-Si:H における暗伝導度、光伝導度の熱回復効果。熱処理後に光安定化処理を施してある。

	陽子線照射		照射後減少率 [%]		回復率 [%]	
	エネルギー [MeV]	フルエンス [ $\text{cm}^2$ ]	暗伝導度	光伝導度	暗伝導度	光伝導度
非ドープ	0.10	$1.0 \times 10^{15}$	-	$4.8 \times 10^{-2}$	-	7.4
	3.0	$5.0 \times 10^{14}$	-	7.6	-	75
	10	$2.6 \times 10^{15}$	-	6.6	-	91
n 型	0.10	$1.9 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{-2}$	0.34	75	84
	1.0	$1.0 \times 10^{15}$	1.1	10	75	81
	10	$2.6 \times 10^{15}$	12	18	100	80
p 型	0.10	$1.9 \times 10^{14}$	0.78 <sup>*1</sup>	0.49 <sup>*1</sup>	99	105
	1.0	$1.0 \times 10^{15}$	2.8 <sup>*2</sup>	11 <sup>*2</sup>	107	112
	10	$1.0 \times 10^{15}$	14	45	100	106

<sup>\*1</sup>  $9.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射時の減少率。  $1.9 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  まで照射したが、  $1.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射後の暗伝導度は測定上のトラブルにより測定できなかった。

<sup>\*2</sup>  $1.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射時の減少率。  $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  まで照射したが、<sup>\*1</sup> 同様、測定できなかった。

度はほとんど回復しなかった。

今回実施した熱処理実験では、もともと熱回復効果を調べることを目的として照射条件を設定しなかったために、データを互いに比較することができず、照射による伝導度減少の熱回復効果について詳細な議論を進めることは難しい。照射による伝導度の減少率が大きければ大きいほど熱処理による回復率は小さくなっているようにも見えるが、系統だった変化にはなっていない。ただし、0.10 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  まで照射された非ドーパ試料の結果から分かるように、光伝導度が大きく減少した試料はもはやほとんど回復しないようである。故に、確かに結論できることは、放射線照射によって生じる暗伝導度、光伝導度の減少は、SW 効果（光照射）によって生じる暗伝導度、光伝導度の減少とは明らかに異なっており、150 °C 程度の熱処理では完全には回復しない、ということである。

この点についてはもう少し言及することが可能である。SW 効果における大きな疑問のひとつに、SW 効果で生成された欠陥 ( $\sim 10^{17} / \text{cm}^3$ ) は熱処理によって消失するのに、どうしてもともと存在していた  $10^{15} \sim 10^{16} / \text{cm}^3$  程度の欠陥は消失しないのか、というものがある。この問題を説明するために、基本的なモデルとして、Street らは弱い Si-Si 結合と Si-H 結合の交換反応による光誘起欠陥の可能性を提案したが (15 ページ、図 2.5.2 参照) [25]、単純に欠陥密度の平衡則が成立しているにすぎないとも考えられており、完全には明らかにはなっていない。

この議論を元に今回得られた熱回復効果を見直してみると、電子励起効果によって SW 効果と類似した欠陥生成プロセスは起こっているが、それとは別に、はじき出し損傷効果によって生じる比較的熱に対して安定な欠陥が生成しており、それらは共にバンド間（移動度端）内ではキャリア枯渇やキャリア寿命減少を引き起こす準位としてはたらいっているのではないかと、ということが考えられる。どちらの欠陥も DB として判別される欠陥であったとしても、放射線照射によってのみ生じるものは周辺原子の結合状態が異なるといった理由から比較的熱に対して安定なのではないかと、ということである。このように考えると、島崎らの報告した結果をうまく説明することができる (52 ページ、4.4.1 節参照)。陽子線は電子線よりもはじき出し損傷効果が大きくなるため、はじき出し損傷による照射特有の欠陥が多く発生するが、電子線の場合は比較的 SW 効果によって生じるような熱的に可逆な欠陥の方が多く発生すると考えられる。従って、陽子線照射による太陽電池の発電特性の劣化は NIEL によってスケーリングできるが、電子線照射の場合はむしろイオン化線量によってスケーリングできるだろう。

しかしながら、光照射や放射線照射によって生じる欠陥種については、多くのグループが ESR 測定などによって調べてきたものの、照射特有の欠陥に起因するスペクトルはこれまで確認されていない。光照射によっても放射線照射によっても、増加するのは DB に起因する  $g = 2.0055$  を中心とする幅広い信号のみであり [32]、これが SW 効果も照射効果も基本的には同一の現象であるとする根拠となっているが、今回の結果と照らし合わせれば、照射によって生じる欠陥は SW 効果によって生じるそれとは ESR スペクトルは変わらないものの、周辺構造の差異から熱的な安定性に違いが生じるのではないかと考えられる。あるいは ESR 不活性な欠陥が生じているのかもしれない。

以上は単なる推測にすぎないが、今後、放射線照射によって生じる欠陥種の同定や、欠陥周辺構造の解析を行うとき、このような議論が重要な指針になるのではないかと期待する。

## 4.6 まとめ

本章では非ドーブ、n 型、p 型 a-Si:H に 0.10~10 MeV 陽子線、2.8 MeV Si イオン、1 MeV 電子線を照射し、フルエンスに対する暗伝導度および光伝導度の変化を詳細に調べた。また、入射イオンの試料へのエネルギー付与過程を考え、暗伝導度および光伝導度の変化に対して支配的な要素を見出した。これらの結果から明らかになったことを以下に箇条書きする。

- 非ドーブ a-Si:H において観測される伝導度の異常上昇は、陽子線エネルギーが高くなるほど顕著になり、また伝導度ピークのフルエンスも高くなる。
- n 型 a-Si:H でもわずかながら伝導度の異常上昇は観測され、伝導度ピークが非ドーブ a-Si:H の場合とおおよそ一致することから、両者は同一の現象であると考えられる。また、この結果は第3章で提案した「伝導度上昇はドナー型欠陥の生成による」という仮説を支持している。
- p 型 a-Si:H の場合、暗伝導度および光伝導度は照射によって単調に減少した。
- いずれの試料においても、高フルエンス領域では暗伝導度および光伝導度は減少した。陽子線のエネルギーが低いほど、また 2.8 MeV Si イオンの方が減少率は大きかった。
- 1 MeV 電子線照射でも伝導度の異常上昇は観測された。伝導度の異常上昇は特定の条件で生じるような特異なものではなく、軽イオンや電子線、 $\gamma$  線の照射によって普遍的に生じる現象であるということが示された。
- 電子的エネルギー付与密度とはじき出し損傷量 (dpa) を用いた解析の結果から、伝導度の異常上昇は前者によって、高フルエンス領域での伝導度減少は後者によって支配される現象であることが明らかになった。
- 高フルエンス領域での暗伝導度の減少は、DB 密度の増加に基づくキャリア枯渇効果に起因しており、光伝導度の減少は同じく DB 密度の増加に基づくキャリア寿命の減少（再結合中心の増加）に起因している。
- 放射線照射によって生じた伝導度の減少は、熱処理を施しても完全には回復しないことが分かった。これは、SW 効果によって生じる可逆的な欠陥とは異なる構造の欠陥が照射によって生じていることを示唆しており、照射効果と SW 効果は全く異なる現象であることが示された。

## 第 5 章

# a-Si:H 半導体の放射線誘起電気伝導

### 5.1 はじめに

前章までは放射線照射直後の暗伝導度や光伝導度について詳細に調べてきたが、本章では高エネルギー陽子線照射下の電気伝導度について注目し、放射線照射下にある a-Si:H 半導体の電気伝導機構を明らかにする。また、放射線照射によって伝導度の光照射挙動がどのように変化するかについて述べる。

#### 5.1.1 半導体の放射線誘起電気伝導 (RIC)

放射線が照射されている半導体では、電子系へのエネルギー付与（電子励起効果）によって大量の電子・正孔対が生成し、非平衡の伝導キャリアとなって移動度端を伝搬するため、伝導度が上昇する。これを放射線誘起電気伝導 (Radiation Induced Conductivity: RIC) と呼ぶ。粒子線による RIC の場合、以下の式によって表わされる [14]。

$$\sigma_{\text{RIC}} = e\mu\Delta n_{\text{R}} = e\mu\tau\frac{S_{\text{e}}\varphi}{E} \quad (5.1)$$

ただし、 $e$  : 素電荷 [C]、 $\mu$  : キャリア移動度 [ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ]、 $\Delta n_{\text{R}}$  : 放射線照射によって生じる非平衡キャリア濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]、 $\tau$  : 非平衡キャリア寿命 [s]、 $S_{\text{e}}$  : 電子的エネルギー付与 [ $\text{eV}/\text{cm}$ ]、 $\varphi$  : 入射粒子フラックス [ $/( \text{cm}^2\cdot\text{s})$ ]、 $E$  : キャリアの平均生成エネルギー [eV]、である。より一般的には、RIC は入射粒子フラックスの指数乗に比例することが分かっており、

$$\sigma_{\text{RIC}} \propto \varphi^{\alpha} \quad (5.2)$$

と表現される。このときの指数  $\alpha$  は放射線によって生成した高密度の非平衡キャリアの再結合過程を反映していると考えられ、基本的には 0.5 から 1 の間の値を取るとされている [77]。

#### 5.1.2 Shockley-Read-Hall(SRH) 理論

ここで、放射線や光が半導体に入射した際の、非平衡キャリア濃度とキャリア励起強度の関係についてやや詳しく論じる。定常状態、すなわち、一定のキャリア励起が起り続けている状態では、生成した非

平衡キャリアはなんらかの再結合過程によって消滅するため、非平衡キャリア濃度は励起（生成）と再結合（消滅）のバランスによって決まることになる。この非平衡キャリア濃度がキャリア励起強度に対してどのような依存性を示すかは、キャリアの再結合過程を考察する上で極めて重要である。

光や放射線による電子および正孔濃度の変化  $\Delta n$  は、一般化された Shockley-Read 方程式、

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - \left\{ B + \frac{v_{th}\sigma_p\sigma_n N_t}{\sigma_p(p + p_1) + \sigma_n(n + n_1)} \right\} (np - n_0p_0) \quad (5.3)$$

で与えられる [78]。ただし、

$$p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \quad (5.4)$$

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad (5.5)$$

である。ここで、 $G$ : キャリア励起強度 [ $/(cm^3 \cdot s)$ ]、 $B$ : バンド間再結合係数 [ $cm^3/s$ ]、 $v_{th}$ : 熱速度 [ $cm/s$ ]、 $\sigma_n$ : 電子の捕獲断面積 [ $cm^2$ ]、 $\sigma_p$ : 正孔の捕獲断面積 [ $cm^2$ ]、 $N_t$ : 再結合中心の濃度 [ $/cm^3$ ]、 $E_t$ : 再結合中心のエネルギー準位 [eV]、 $E_i$ : 真性フェルミエネルギー [eV]、 $n_i$ : 真性キャリア濃度 [ $/cm^3$ ] である。 $n$  はキャリア注入が行われている（外的な励起が起こっている）場合の電子濃度 [ $/cm^3$ ] であり、 $n_0$  は熱平衡状態における電子濃度である。すなわち、 $n = n_0 + \Delta n$  である。正孔濃度についても同様である（ $p = p_0 + \Delta p$ 、ただし、 $\Delta n = \Delta p$ ）。

この方程式はバンド間再結合（直接再結合）と欠陥準位を介した間接再結合の両方の項を含んでおり、それぞれ、式 5.3 における大括弧内の第 1 項と第 2 項に対応している。一般的に、直接再結合は GaAs といった直接遷移型半導体において支配的な再結合過程であり、Si や Ge といった間接遷移型半導体ではフォノンの放出が伴うために、直接再結合の遷移確率は低くなる。実際には、他にオージェ再結合や表面再結合も考慮する必要があるが、ここではそれらを見捨てる。

ここで、n 型半導体を想定し、弱励起の条件（ $n_0 \gg \Delta n = \Delta p \gg p_0$ ）で式 5.3 を解いてみる。再結合中心がバンドギャップの中央付近にあり、 $n \gg n_1$  が成り立つとすると以下ようになる。

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - (Bn + v_{th}\sigma_p N_t)\Delta n = G - C\Delta n \quad (5.6)$$

$C$  は定数とみなせる。定常状態  $d\Delta n/dt = 0$  でこの式の解は、

$$\Delta n = \tau G = \frac{G}{C} \quad (5.7)$$

となり、弱励起条件におけるキャリアの増加量  $\Delta n$  はキャリア励起強度  $G$  に比例する。 $\tau$  はキャリアの再結合寿命である。

強励起条件（ $\Delta n = \Delta p \gg n_0 \gg p_0$ ）になると状況は複雑になり、含まれるパラメータの大小関係によって近似が変わってくる。例えば式 5.3 において  $B$  が大きく、大括弧内の第 2 項が相対的に小さいとみなせる場合は以下ようになる。

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - B(\Delta n)^2 \quad (5.8)$$

定常状態でこの式の解は、

$$\Delta n = \sqrt{\frac{G}{B}} \quad (5.9)$$

となって、キャリアの増加量  $\Delta n$  はキャリア励起強度  $G$  の  $1/2$  乗に比例することになる。

このような条件は、直接再結合の遷移確率が大い、つまり  $B$  が大きい直接遷移型半導体においては現れやすいと考えられるが、間接遷移型半導体の場合、直接遷移型よりもかなり小さくなるため<sup>\*1</sup>、必ずしも式 5.8 が成立するわけではない。例えば再結合中心濃度  $N_t$  が大きいなどの理由で、大括弧内の第 2 項が  $B$  よりも十分に大きければ、 $p + p_1 \sim \Delta p$  などを用いて、

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - \left\{ \frac{v_{th}\sigma_p\sigma_n N_t}{(\sigma_p + \sigma_n)\Delta n} \right\} (\Delta n)^2 = G - \frac{\Delta n}{\tau'} \quad (5.10)$$

となるから、 $\Delta n$  は  $G$  に比例する。従って、非平衡キャリア濃度がキャリア励起強度の  $1/2$  乗に比例すれば強励起条件であるといえるが、強励起条件であっても  $1/2$  乗の依存性が現れるとは限らない。非平衡キャリア濃度とキャリア励起強度の依存性を明らかにし、再結合過程に関する知見を得るためには、光伝導度の光強度依存性、RIC の放射線線量率依存性について調べてやらなければならない。

### 5.1.3 RIC に対する照射効果

非平衡キャリアに起因する電気伝導という意味では、RIC は原理的に光伝導と同じ現象であるといえるから、5.1.2 節で述べた理論は両者に対して成立すると考えてよい。しかし、光伝導においては 1 光子あたり 1 つの電子・正孔対しか作られないのに対し、RIC では大量の電子・正孔対が放射線の飛跡に沿って高密度に生成するため、伝導キャリアの生成密度は局所的には不均一になるというところに両者の差異がある。また、光照射によって生じる電子・正孔対の励起エネルギーは入射する光のエネルギーによって決まるために、可視光の場合であればせいぜい数 eV 程度のエネルギーしか持たないが、放射線照射による励起電子のエネルギー分布はそれよりも遥かに広く、高エネルギーの電子は他の電子と相互作用し、更に励起電子が生み出されることになる。

このように、光伝導度と RIC には非平衡キャリアの生成過程に多くの違いがみられるが、もっとも大きな差異は照射欠陥の生成に伴って RIC は徐々に低下する、という点である。これは 3 章でも述べたように、RIC を生じさせる電子的エネルギー付与によるものではなく、核的エネルギー付与に伴うはじき出し損傷効果によるものである。照射欠陥の密度が増加していくと、非平衡キャリアの寿命が減少し、RIC も減少する。式 3.7 に示したように、

$$\frac{1}{\tau_\phi} = \frac{1}{\tau_0} + K\phi \quad (5.11)$$

であるから、ここに式 5.1 を代入すると、

$$\frac{1}{\sigma_{RIC\phi}} = \frac{1}{\sigma_{RIC0}} + K\phi \quad (5.12)$$

<sup>\*1</sup> GaAs の場合  $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  にあるのに対し、結晶 Si では  $4.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$  と 4 桁以上も小さい [80]。

となり、RIC はフルエンスに逆比例して減少する。ただし、これは照射欠陥の密度が比較的小さい状況、すなわち、ある欠陥準位が照射量に対して比例して増加することを仮定しており、照射量が増大し、複合欠陥や積層欠陥といった複雑な構造変化が増えてくると、式 5.12 は適用できない。

#### 5.1.4 a-Si:H 半導体の放射線誘起電気伝導

a-Si:H 半導体の放射線照射効果を考えるにあたって念頭に置かなければならないのは、可視光のようなエネルギーの低い電磁波によっても欠陥が生成すること、すなわち、欠陥の生成しきい値エネルギーが非常に低いことである。放射線照射によって起こる欠陥生成反応の素過程は SW 効果と異なる可能性は大いにあり得るが、その結果生じる欠陥の種類は SW 効果によって生じるものと同じであるとすれば、RIC の変化は SW 効果（光照射劣化）と同じように伸張型指数関数によって再現することができるかもしれない。

よって、本章において明らかにしたいのは、以下の 2 点である。

- a-Si:H 半導体の RIC は一般的な半導体でみられる RIC と同様のメカニズムに支配されているのか。式 5.1 あるいは式 5.2 が適用できるのか。
- RIC の挙動、つまり照射を継続して起こる RIC の変化は、一般的な半導体で見られる変化と同様なのか。あるいは、光照射劣化と同様の挙動を示すのか。

3 章と 4 章で明らかにしたように、低フルエンス領域では伝導度の異常上昇が起こるが、それを過ぎると蓄積した DB の影響が大きくなり、伝導度は減少していく。こういった変化が RIC においても同様に観察されると予想できるが、上記の 1 点目を明らかにするためには、これらの変化が十分に無視できるような条件を設定してやる必要があり、これは実際にはかなり困難な作業である。

## 5.2 実験

図 5.1 に本実験で用いた実験装置の模式図を示す。基本構造は 3 章や 4 章で使用した実験装置と同様だが、試料には電圧源、電圧計、微小電流計（ADC 製 8240 エレクトロメータ）が接続されており、試料の電極間に一定電圧を印加することで、照射中の電極間電流を常にモニターすることができる。また、模擬太陽光源を用いて光を同時に照射して、試料中に発生する非平衡キャリア数を変化させることが可能である。照射中の試料温度はダミー試料上に熱電対を導電性ペーストで貼り付けて測定する。

試料は表面に楕型電極を施した非ドープ、n 型、p 型 a-Si:H であり（23 ページ、3.2 節参照）、それぞれ 2.50、0.500、0.500 kV/cm の電圧を印加し、サイクロトロン加速器で発生させた 10 MeV 陽子線を照射しながら電極間に流れる電流を計測した。もしノイズ電流が RIC に基づく電流よりも十分に小さければ、電極間電流を印加した電圧で割った値が RIC となる。照射前、照射中、照射後と電極間電流を計測し続け、照射前後での試料の伝導度の変化を観察した。また、この測定系を用いて、放射線照射前後での光照射挙動についても調べた。

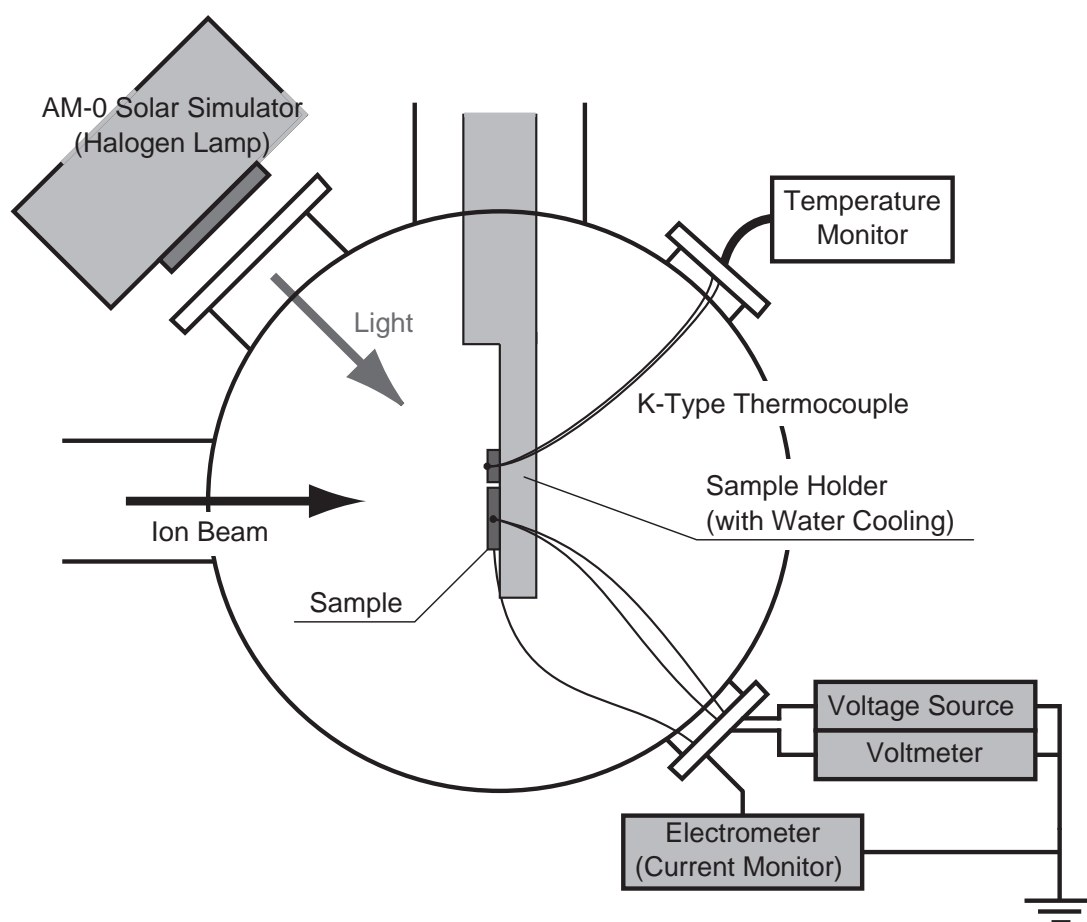


図 5.1 放射線誘起電気伝導測定装置の模式図。



## 5.3 10 MeV 陽子線による RIC

### 5.3.1 低フルエンス照射

10 MeV 陽子線による非ドープ a-Si:H の RIC を図 5.2 に示す。ここでは平均ビームフラックスを  $2.2 \times 10^{10} /(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  とし、フルエンス  $2.0 \times 10^{13} /\text{cm}^2$  まで照射した。照射前の暗伝導度は  $2.6 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$  だが、陽子線照射を開始すると伝導度 (RIC) は急激に上昇し、 $1.3 \times 10^{13} /\text{cm}^2$  付近で  $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  となった。その後は徐々に減少したが、 $2.0 \times 10^{13} /\text{cm}^2$  で照射をやめても伝導度は初期値には戻らず、徐々に減衰しながらも非常に高い暗伝導度 ( $10^{-4} \text{ S/cm}$  以上) が続いた。

$10^{-3} \text{ S/cm}$  を超えるような RIC は、式 5.1 から予想される値から考えて極端に高い。仮に、ドリフト移動度を  $10 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 、キャリア寿命を  $10^{-7} \text{ s}$ 、キャリアの平均生成エネルギーを  $5 \text{ eV}^*$ 、電子的エネルギー付与を  $8.07 \text{ eV/nm}$  とすると、見積もられる RIC は  $6.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  となり、実測値の  $2.4 \times 10^{-4}$  倍程度となってしまう。従って、この異常に高い RIC を支配しているのは式 5.1 ではなく、このことは光照射挙動と比較してやることでさらに明らかとなる。

図 5.3 に、放射線照射も光安定化処理も行っていない熱処理直後の非ドープ a-Si:H に光照射を行った時の伝導度の変化を示す。光安定化処理を行っていない非ドープ a-Si:H の暗伝導度は  $9.0 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$  程度だったが、光照射を開始すると (横軸 0 s) 伝導度は急激に上昇し、一気に  $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  まで上

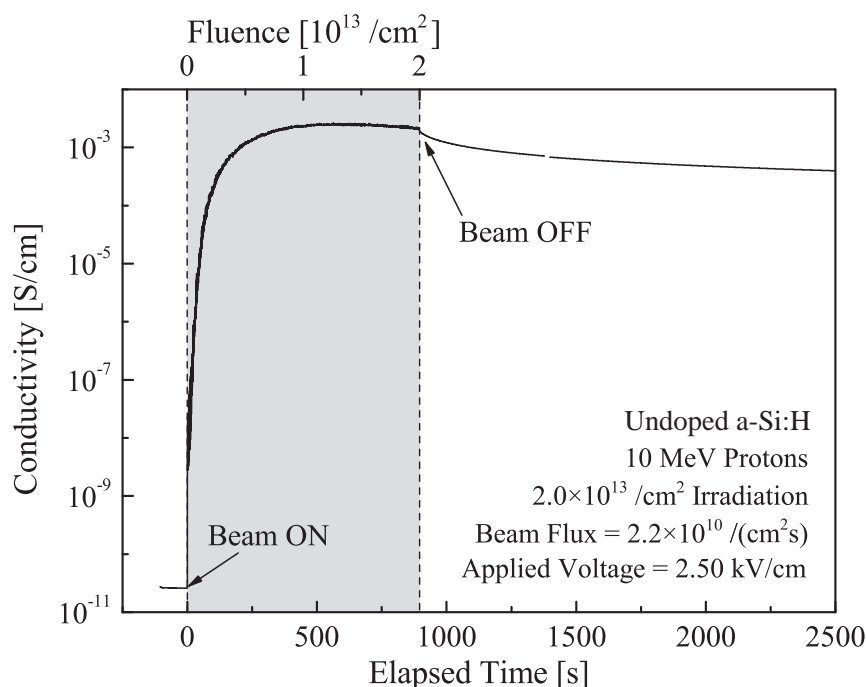


図 5.2 10 MeV 陽子線による非ドープ a-Si:H の RIC。 $2.0 \times 10^{13} /\text{cm}^2$  まで照射し、照射終了後は暗伝導度を測定し続けた。陽子線は図の灰色区間 (0~897 秒) において照射された。

\*2 一般的に、バンドギャップの 3 倍程度になると言われている [11]

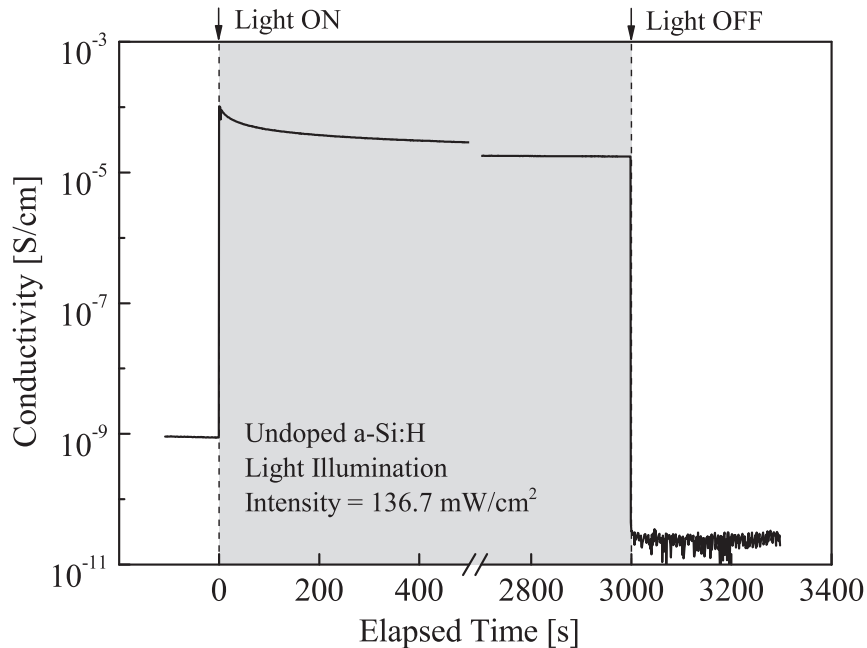


図 5.3 非ドープ a-Si:H に AM-0、1 sun 光を 3,000 秒間照射したときの光伝導度の変化。灰色区間において光照射が行われている。

昇した。その後、SW 効果によって徐々に減少し、3,000 秒照射後は  $1.8 \times 10^{-5}$  S/cm まで減少した。そこで光照射をやめて再び暗状態に戻すと、伝導度は一気に減少し、 $2.5 \times 10^{-11}$  /cm<sup>2</sup> になった。

図 5.2 と比べて注目すべきなのは、光照射の開始、停止に伴って、伝導度は階段状の変化を示したという点である。光照射に対して伝導度が階段状の変化を示すのは、光が照射されると非平衡キャリアの生成量が瞬時に平衡状態に達し、暗状態に戻すと非平衡キャリアは瞬時に電流として掃き出されてしまうか、再結合して消失してしまうからである。しかし、放射線照射の場合（図 5.2）はそのような階段状の変化は示さず、放射線が照射されると伝導度は「何かが蓄積していくように」じわじわと上昇し、放射線照射を止めても「照射中の値を引きずるようにして」ゆっくりと減衰していく。これは非平衡キャリアによる電気伝導、すなわち、式 5.1 や式 5.2 で表わされる RIC 以外に、準安定な何らかの電気伝導を担う要因が発生していることを強く示唆している。

ただし、3 章や 4 章で示した結果を含めて考えると、これはもはや驚くべき結果ではないと言える。図 5.2 において、放射線照射後も照射中の高い伝導度を維持していることから見て、照射中の伝導度が異常に高いのは暗伝導度そのものが上昇したからであると考えれば、これまでの結果と矛盾なく説明できる。

### 5.3.2 ビームフラックス依存性

それでは、照射条件を変えると図 5.2 の結果はどのように変化するだろうか。10 MeV 陽子線のビームフラックスを変化させて伝導度の変化を測定した結果を図 5.4 に示す。いずれの条件でもフルエンスは  $2.0 \times 10^{13}$  /cm<sup>2</sup> とし、照射終了後も継続して伝導度の変化を測定した。

図 5.4 の結果から、ビームフラックスが高くなるほど到達する最大伝導度は 大きくなる ことが明らか

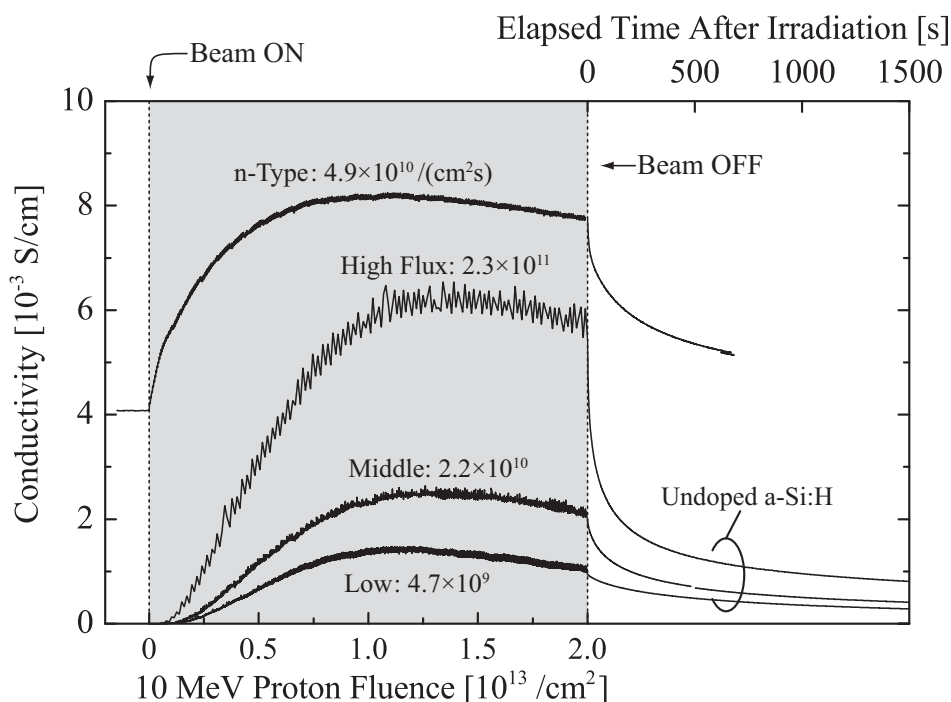


図 5.4 ビームフラックスを変化させた場合の 10 MeV 陽子線による非ドーパ a-Si:H の RIC。n 型 a-Si:H の結果も併せて示した。フルエンスは全て  $2.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  であり、照射終了後も伝導度を測定し続けた。照射中と照射後で横軸の単位が異なっていることに注意。灰色区間では横軸がフルエンス、照射後は横軸が時間になっている。

になった。図 5.4 の高ビームフラックス条件の場合、ピークでの値は  $6.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  であった。ただし、ビームフラックスが高い場合は照射中の温度上昇も大きくなるため、温度上昇に起因する伝導度の上昇を考慮する必要がある。そこで、ビームフラックスに対する伝導度のピークとピークフルエンスをプロットしたものを図 5.5 に示した。図 5.5(a) で示されるエラーバーが下方に大きく伸びているのは、照射中の温度上昇を考慮しているからで、もし仮に温度上昇が全く生じなかったとすると、伝導度はエラーバーの下端付近になると予想される。例えば、高ビームフラックス条件の場合、照射中に温度は最大で  $9^\circ\text{C}$  上昇したが、もし温度上昇がなければ最大値は  $4.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  程度であったと考えられる。これは中ビームフラックス条件での最大値  $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  よりも十分高い値であるから、伝導度のピークはビームフラックスに依存していると結論できる。また、図 5.5(b) に示したように、伝導度のピークとなるフルエンスもややビームフラックスに依存しており、フラックスが高くなるほどピークフルエンスもやや高くなる傾向にある。これらは、伝導度を上昇させる要因が照射によって蓄積していくとともに、時間経過によって徐々に消失しているためであると考えられ、つまり、陽子線照射中の伝導度の変化は、照射によって生成する伝導度上昇要因と、時間経過によって消失していくもののバランスによって決まることになる。従って、伝導度の上昇要因の生成速度と減少（消滅）速度についての知見があれば、実際に放射線場で動作する a-Si:H デバイスの特性変化（この場合は伝導度変化）を予測することが可能である。

例えば、図 5.5 において、低ビームフラックス側に外挿すれば、実環境の放射線量率での伝導度ピーク

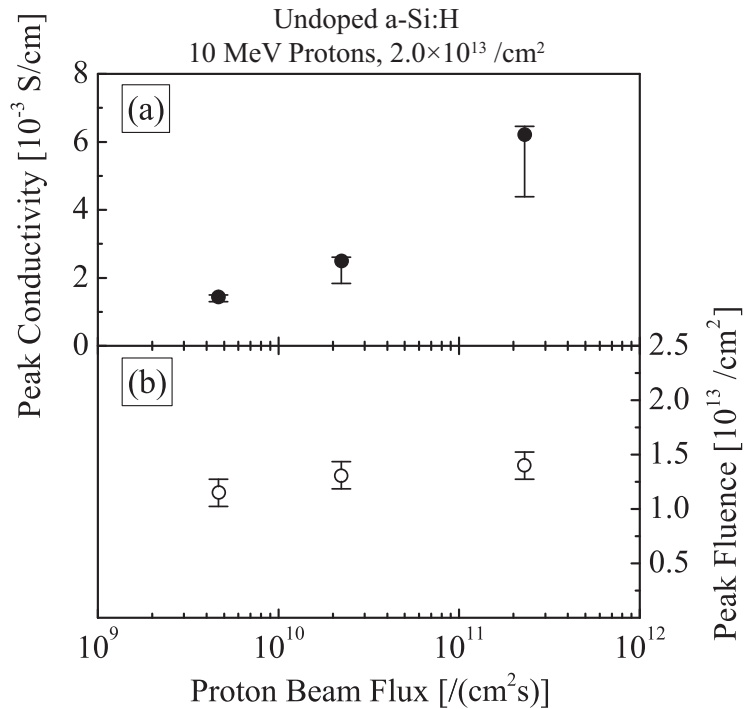


図 5.5 図 5.4 のデータから伝導度が最大になったときの値 (a) とそのフルエンス (b) を読みとったもの。ただし、(a) におけるエラーバーは、主に照射中の温度上昇による伝導度の上昇を考慮したものであるため、もっぱら下方に伸びていることに注意。

とピークフルエンスを求めることができる。より詳細に伝導度変化を明らかにするためには、生成と消滅に関する反応速度論を考える必要があるが、消滅速度に関しては図 5.4 の照射後に起こる伝導度の減少に対し、指数関数変化などを仮定してフィッティングしてやれば速度定数を導出できる。逆に、生成速度については、消滅速度が十分に無視できるような高ビームフラックス条件での伝導度変化を測定し、同じくなんらかの増加関数によるフィッティングにより速度定数を求めてやればよい。

ただし、そのような反応速度論を明らかにするためには、生成速度や消滅速度の温度依存性についても解析する必要があり、かなり多くの実験データが必要となる。温度依存性やビームフラックス依存性、また放射線種依存性について明らかにすれば、あらゆる放射線環境での伝導度変化を予測することが可能になるだろう。本実験は、少なくともそのような方法で実環境における変化を予測できることを明らかにしたという点で非常に意義深いものである。

図 5.4 には、n 型 a-Si:H の伝導度変化も示した。非ドーブの結果と同様の傾向を示し、 $1.1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  で最大値  $8.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  となった。これは照射前の値  $4.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  と比べて 2 倍である。n 型試料でも同様な伝導度の上昇が現れるという点は、4 章で言及したとおり、n 型となる要因、すなわちドナーが照射によって生成しているのではないかと考えさせられる。

なお、図 5.4(a) に示した温度上昇に起因する伝導度上昇の見積もりについては、若干の説明を加える必要がある。試料は陽子線照射によって一時的に n 型になっていることが考えられることから、非ドーブ a-Si:H の温度特性ではなく、n 型 a-Si:H の温度特性を用いて見積もった。非ドーブに比べて n 型の方

が温度特性が大きいことを考えれば (27 ページ、3.3.1 節参照)、これはむしろ過大な見積もりである。実際はキャリア濃度やドナー準位の違いによっても温度特性は変化するため、必ずしも正しい見積もりであるとは言えないが、n 型の伝導度変化から予想すると、非ドープ試料に生じたドナーの濃度は n 型試料の初期キャリア濃度 ( $6.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ ) と大差がなく、温度特性にも大差は生じないと考えられる。

### 5.3.3 高フルエンス照射

次に、 $6.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  まで照射した場合の結果を図 5.6(a) に示す。図 5.2 や図 5.4 と同様に照射開始と共に伝導度は上昇し、 $1.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  で最大値  $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  となった。その後はずっと減少し続けたが、減少の程度は徐々に緩やかになり、飽和の傾向を示した。伝導度が  $7.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  を示したフルエンス  $6.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  で照射を止めると、伝導度は直ちには初期値には戻らなかったが、徐々に減衰しながら約 1,200 秒後にはほぼ初期値に戻った。

この  $6.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射の前後で光伝導度測定を実施したところ、光伝導度は  $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  から  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、つまり約 0.16 倍に減少していた。これは式 3.5 からみて、照射によってキャリア寿命が 0.16 倍に減少したことを反映していると考えられるが、 $6.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  での伝導度  $7.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  が非平衡キャリアによって生じる RIC であると仮定すると、照射直後での RIC、つまり照射によるキャリア寿命の減少がまだ生じていない状態での RIC を逆算することができ、それは  $7.7 \times 10^{-7} / 0.16 = 4.8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  と求められる。この値は実際に観測された伝導度の最大値  $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  に比べて約 3 桁小さく、図 5.6(a) にみられる伝導度の変化は、キャリア寿命の変化を考えてもやはり説明できない。

また、図 5.6(b) には光感度の変化を示した。照射条件は図 5.6(a) で示した実験と全く同様として、これに光照射を加えて伝導度の変化を測定し、そこで得られた伝導度の変化と図 5.6(a) に示した伝導度の変化の比を取ることで光感度の変化を求めた。この時、光感度  $P$  を以下の式で定義する。

$$P = \frac{\sigma + \sigma_{\text{PC}}}{\sigma} \quad (5.13)$$

ただし、 $\sigma = \sigma_{\text{DC}} + \sigma_{\text{RIC}}$  であり、陽子線が照射されている 0~2,136 秒の区間では、RIC の成分も加わっていることに注意が必要である。陽子線照射前の光感度は非常に高く  $10^5$  程度であるが、陽子線照射開始と同時に光感度は急激に減少した。そして、図 5.6(a) で伝導度が最大になる付近において光感度は最小となり、約 1 の値を取った。その後は徐々に光感度は上昇していき  $6.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  で照射を止めると光感度は急激に上昇し、1,200 秒後には約  $10^4$  まで回復した。

光感度が約 1 になったという点は非常に興味深い。光感度が 1 であるということは、光照射によって生じた非平衡キャリアが電気伝導をほとんど担っておらず、全体の電気伝導から見て無視できる程度に、相対的に小さくなっているということを意味する。これには 2 通りの解釈が可能である。ひとつは陽子線によって誘起される非平衡キャリアの量が光照射のそれと比べて圧倒的に多く、光照射による非平衡キャリアの生成が陽子線照射時は基本的に無視できる程度であったという解釈、もうひとつは陽子線照射と光照射によって生じる非平衡キャリアの電気伝導がこのフルエンス領域では暗伝導に比べて十分に小さく、無視できる程度になっていたという解釈である。前者は、陽子線照射条件と光照射条件から予想される生成非平衡キャリア数を考えれば容易に否定できる。後者の解釈はこれまで得られた結果から導かれる結論と一致することから、図 5.6(b) に示された光感度の変化は、一時的に暗伝導度が上昇している

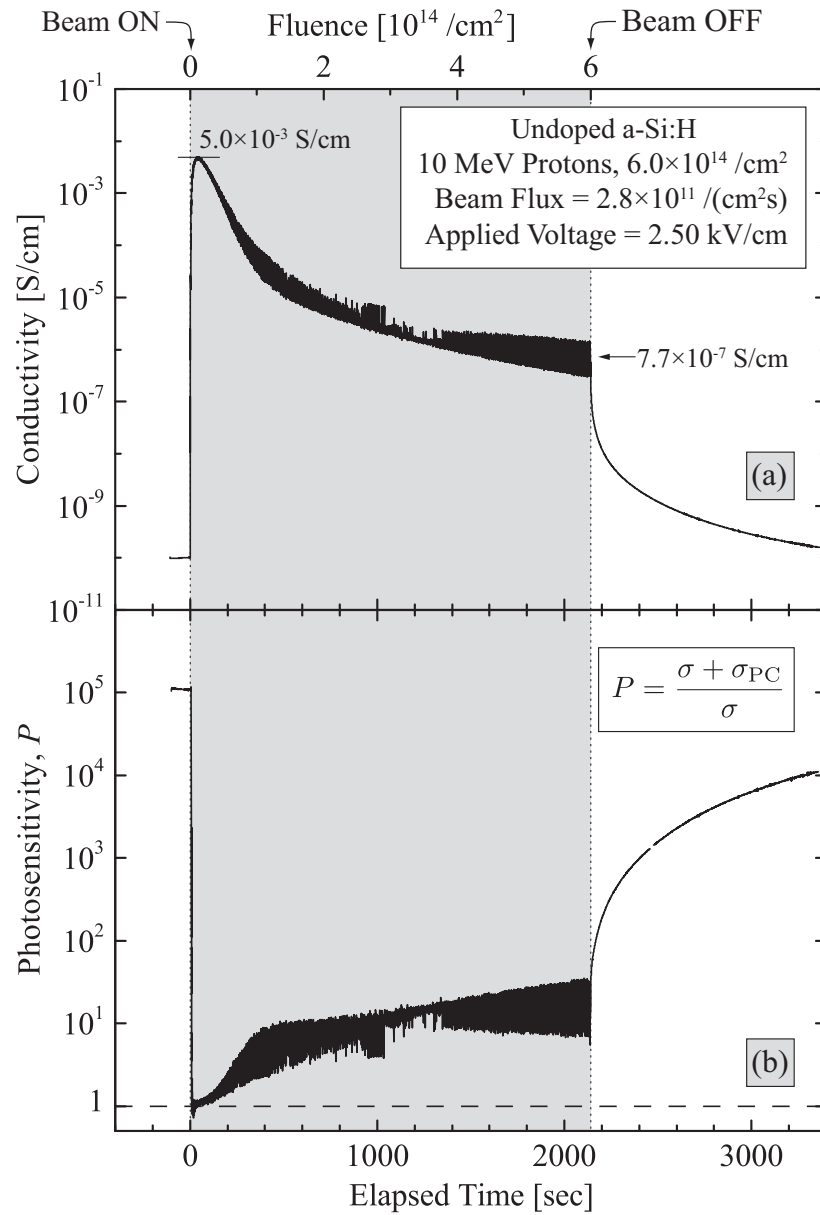


図 5.6 (a) 10 MeV 陽子線による非ドープ a-Si:H の RIC。  $6.0 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> まで照射し、照射終了後も伝導度を測定し続けた。陽子線は図の灰色区間 (0~2,136 秒) において照射された。(b) 10 MeV 陽子線による非ドープ a-Si:H の光感度変化。

という考えを支持する結果になっているといえる。

なお、光感度が約1になったという点について若干補足するが、図5.6(b)を良く見ると、一時的に1より小さくなっているところがあり、これは式5.13からして有り得ない。こういったことが起こるのは、光照射下での変化と暗状態での変化をひとつの試料で同時に測定することはできず、両者の実験は別の試料によって実施されたため、伝導度の変化全体を通していくらかの差があったからであると考えられる。従って、この図5.6(b)において重要なのは、光感度が「1に近い値」になったことであると強調しておく。

### 5.3.4 p 型 a-Si:H の放射線誘起電気伝導

10 MeV 陽子線による p 型 a-Si:H の RIC を図5.7に示す。ここでは平均ビームフラックスを  $2.9 \times 10^{10} /(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  とし、フルエンス  $2.0 \times 10^{13} /\text{cm}^2$  まで照射した。照射前の暗伝導度は約  $1.3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  だが、陽子線照射を開始すると伝導度はむしろ低くなり、徐々に減少していった。これは n 型や非ドープの場合とは逆の変化である。 $2.0 \times 10^{13} /\text{cm}^2$  で照射をやめた直後に  $2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  程度減少し、時間経過とともに減少し続けた。

先に述べたように、照射中は RIC が生じるため、暗伝導度が増えなければトータルの電気伝導度は上昇するはずである。よって、図5.7の結果は照射によって RIC よりも大きな暗伝導度の減少が生じていることを示唆しており、暗伝導度の減少がドナーの生成によるキャリアの補償効果であると考えれば、非ドープや n 型の結果と整合する。ただし、非ドープや n 型では  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  オーダーの変化を示したのに対し、p 型の変化は  $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  オーダーとかなり低くなっている点には注目すべきである。

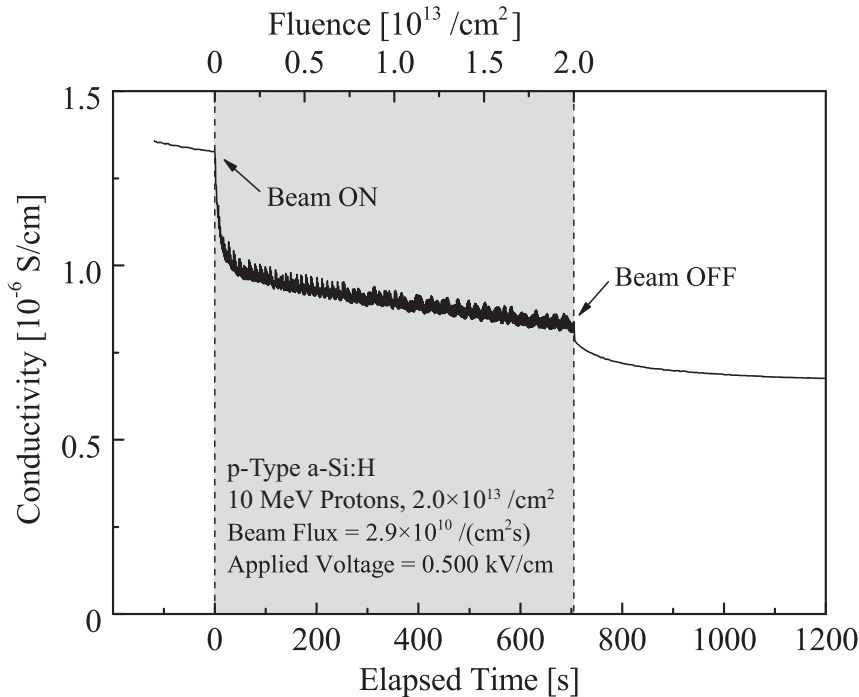


図5.7 10 MeV 陽子線照射による p 型 a-Si:H の RIC。 $2.0 \times 10^{13} /\text{cm}^2$  まで照射し、照射終了後も継続して伝導度を測定した。図中では、横軸 0~705 秒の間で照射が行われている。

## 5.4 高フルエンス領域での非ドーブ a-Si:H の伝導メカニズム

これまでに見てきた実験結果から、 $10^{13} / \text{cm}^2$  付近では非ドーブ a-Si:H の暗伝導度を上昇させる何らかの要因が電気伝導を支配しており、放射線照射によって生じる非平衡キャリアは電気伝導にあまり寄与していないということが明らかになった。それでは、 $10^{14} / \text{cm}^2$  を超えて伝導度の異常上昇がなくなるような高フルエンス領域では、どのようなメカニズムが電気伝導を支配しているのでしょうか。伝導度の異常上昇が起こっていなければ、非平衡キャリアによる電気伝導が支配的になるのでしょうか。もしそうであるなら、照射中の伝導度 (RIC) と入射するイオンの種類（電子的エネルギー付与）やビームフラックスとの間には、式 5.2 を若干書き換えた以下の関係が成立するはずである。

$$\sigma_{\text{RIC}} \propto (S_e \varphi)^\alpha \quad (5.14)$$

ただし、 $\alpha$  は 0.5 から 1 の値を取ると予想される。

これを調べるために、以下の手順で実験を行った。

1. 非ドーブ a-Si:H に 0.10 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射し、「十分に照射された試料」を作製
2. 十分に照射された試料にイオン照射し、その間印加する電圧を 0~2.5 kV/cm の間で変化させ、変化に追従する電流のみを抽出
3. 2. の電流・電圧特性の傾きを、非平衡キャリアによる RIC と暗伝導度の和 (RIC+DC) であると考え、あらかじめ測定しておいた暗伝導度の値を差し引いて正味の RIC を求める
4. ビームフラックスを変えて同様に測定
5. 10 MeV 陽子線、20 MeV 陽子線、50 MeV He イオン、108 MeV He イオンの 4 種類で 2.~5. を実施

この実験については、各手順の意味を説明する必要がある。まず、照射によって伝導度が十分に減少した試料を用意しなければならないのは、照射されていない試料だと伝導度の異常上昇が生じてしまうために、2. において正しく RIC を求められないからである。しかし、伝導度の異常上昇がなくなっているだけでは不十分であり、5. に示した粒子線の照射に対して、キャリア寿命の減少が飽和する状態にまで照射されていなければならない。つまり、5. に記した 4 種類の粒子線に対して、ビームフラックスが一定であれば RIC が一定になるという状態でなければ、2. のような測定は実施できない。今回の実験では、20 秒ごとに 10 V 変化させ、測定点ごとに 2 分間の照射を行った。例えば、10 MeV 陽子線の場合、最大のビームフラックスは  $4.3 \times 10^{10} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  だったので、これを 2 分間照射した場合、フルエンスは  $5.2 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  となり、それを 10 回程度繰り返すので、合計フルエンスは  $5.2 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  ( $1.1 \times 10^{-7}$  dpa) となる（ただし、他の測定条件ではビームフラックスはこれより小さく、実際に照射したフルエンスは  $5.2 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  よりも小さかった）。従って、 $5.2 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  程度の照射を複数回繰り返しても、それによるキャリア寿命の減少が十分に無視できるような状態になるまであらかじめ照射されていればよい、ということになる。

これらの条件を満たす照射条件として、0.10 MeV 陽子線  $1.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  ( $2.2 \times 10^{-5}$  dpa) を選択し



た。図 4.2 (45 ページ) を見れば明らかなように、この照射条件では伝導度の異常上昇は完全に消失しており、光伝導度は  $1.2 \times 10^{-5}$  S/cm から  $5.3 \times 10^{-8}$  S/cm (0.44 %) にまで減少している。10 MeV 陽子線の場合、 $2.6 \times 10^{15}$  /cm<sup>2</sup> ( $5.7 \times 10^{-6}$  dpa) 照射しても光伝導度は 6.9 % までしか減少しないから、先に見積もった  $5.2 \times 10^{13}$  /cm<sup>2</sup> 程度のフルエンスであれば、キャリア寿命の減少は十分に無視できる程度になると予想される。当然ながら、キャリア寿命の減少がイオン照射によって本当に飽和するかどうかは明らかではなかったが、以下に記すように本実験が想定された通りに実施でき、妥当な結果が得られたことから、これは正しい推測であったと結論づけられる。

また、2. で電圧変化に追従する分のみを抽出しなければならないのは、十分に照射された試料においてはキャリア寿命が小さいために RIC に起因する電流も非常に小さくなっており、ノイズ電流が必ずしも無視できなかったからである。以下で説明する図 5.8 において、印加電圧が 0 V の場合でも電流値がカウントされるのはそのためである。測定系に依存する成分のほかにも、入射イオンそのものの電荷が測定系へ流入し、ノイズ電流を発生させてしまう。そのため、基板の厚さ (0.30 mm 合成石英) に対して飛程が十分に長い高エネルギーイオンの RIC しか測定できず、しかも、飛程が十分に長い高エネルギーイオンであっても、電極プローブに当たる成分などはノイズ電流としてカウントされるため、やはり完全に除去することは不可能であった。なお、図 5.6(a) においてはまだ十分に RIC は高く、この程度であればノイズ電流は十分に無視できるため、このような RIC 成分の抽出は行わなくても正味の RIC を求めることができていることを付記しておく。

一例として、10 MeV 陽子線、ビームフラックス  $4.77 \times 10^9$  /(cm<sup>2</sup>·s) の条件で行ったときの結果を図

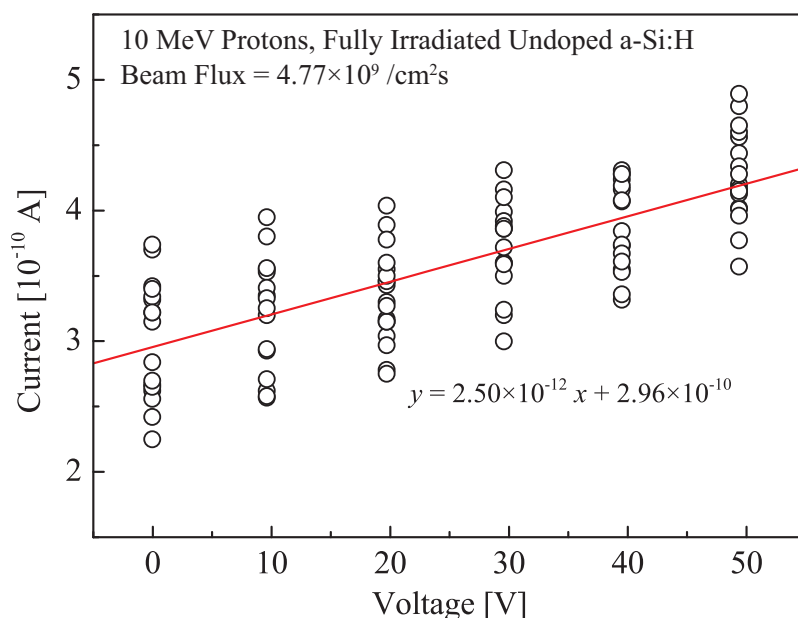


図 5.8 十分に照射された非ドーパ a-Si:H に 10 MeV 陽子線をフラックス  $4.77 \times 10^9$  /(cm<sup>2</sup>·s) で照射したときの電流・電圧特性。○は 1 秒ごとの実測点、赤線は最小二乗近似直線である。この直線の傾きから正味の RIC が求められる。

5.8 に示す\*3。白丸 (○) は 1 秒ごとに測定した実測値であり、かなりばらついていることが伺える。これは試料に照射するラスタースキャンの縦スキャン周波数が 2.5 Hz (1 周期 0.4 秒) であり、1 点の測定積分時間の 10 PLC (= 0.2 秒) とあまり差がないために起こる。試料に対してビームが均一に当たっているとみなせる条件、つまり、測定値がビームスキャンに対して安定であるためには、縦スキャン周波数を高くしなければならないが、これは装置のスペック上不可能である。そこで、測定点数を増やし平均を取ることで均一照射時の電流値を求めた。よって、得られた電流・電圧特性の傾きが正味の RIC ということになる。図 5.8 の場合は  $2.50 \times 10^{-12}$  S、つまり  $1.95 \times 10^{10}$  S/cm となるが、あらかじめ測定していた暗伝導度が  $5.10 \times 10^{-12}$  S/cm であったため、正味の RIC は  $1.90 \times 10^{-10}$  S/cm となった。

さて、このようにして求められた RIC を縦軸にとり、横軸に電子的エネルギー付与とビームフラックスの積を取ったときのグラフが図 5.9 である。イオン種やエネルギーを問わず、ひとつの直線上に乗っていることが分かる。ここで、10 MeV 陽子線、20 MeV 陽子線、50 MeV He イオン、108 MeV He イオンの電子的エネルギー付与は、SRIM で計算した 8.07、4.71、27.2、14.9 eV/nm を順に用いた。なお、この  $S_e$  の計算では Stopping/Range Table を用いているため、表 4.2 での値とは若干異なるが、結果に影響を与えるほどのものではない。

この直線の傾きは  $1.01 \pm 0.04$  であり、 $S_e \times \varphi$  に比例して RIC は増大することが明らかとなった。この比例性は RIC が電子的エネルギー付与によって生じた非平衡キャリアと強い相関をもっていること、つまり生成した非平衡キャリアによって RIC が引き起こされているということを示している。なお、グ

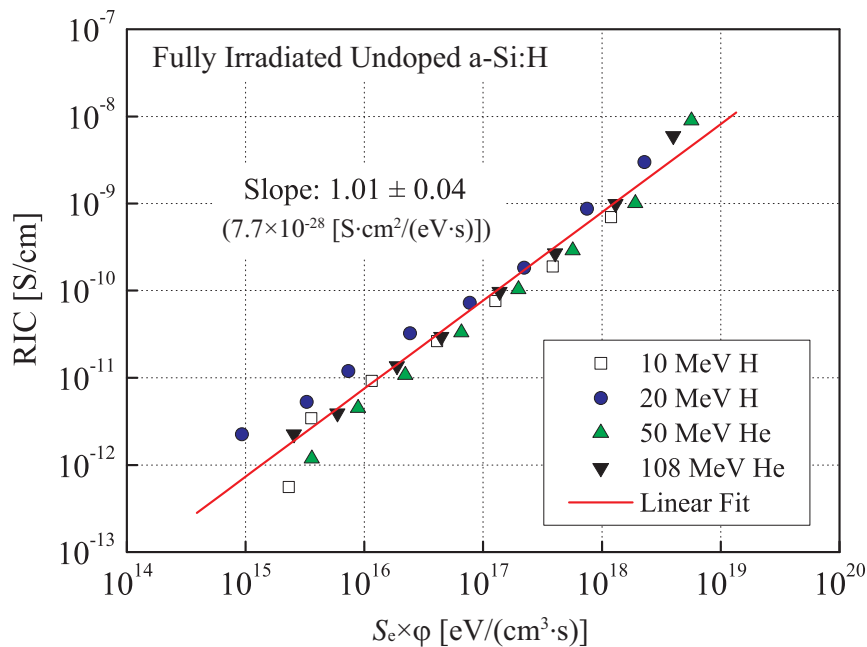


図 5.9 十分に照射された非ドーパ a-Si:H における電子的エネルギー付与とビームフラックスの積に対する RIC 変化。□ : 10 MeV 陽子線、● : 20 MeV 陽子線、▲ : 50 MeV He、▼ : 108 MeV He。全データに対する最小二乗近似直線とその傾きを図中に記載した。

\*3 以降、実際の有効数字は 2 桁であるが、丸めこみ誤差を避けるために 3 桁で記している。

ラフの左側、つまり低ビームフラックス側の測定値が比較的ばらつくのは、RIC が非常に小さく、暗伝導度と同程度かそれよりも小さくなってしまったからである。逆にグラフの右側、 $10^{19}$  eV/(cm<sup>3</sup>·s) 以上の領域では、測定中の温度上昇が無視できず、電流・電圧特性の直線性が失われてしまったためにうまく測定することができなかった。ビームフラックスが高くなると、生成する非平衡キャリアの密度も上昇するため、再結合確率が上がって  $S_e \times \varphi$  に対する RIC の依存性（傾き）が減少する可能性はある。

また、図 5.9 における直線の傾きは式 5.14 における  $\alpha$  に相当し、 $\alpha = 1$  となる。非ドープ a-Si:H では基本的に 5.1.2 節の強励起条件が適用できるので ( $\Delta n = \Delta p \gg n_0 \gg p_0$ )、これは式 5.10 が成立していることを意味する。このことから、バンド間再結合は支配的ではなく、もっぱら欠陥準位を介した再結合によって非平衡キャリアが消滅していることが分かる。また、 $\alpha = 1$  であれば、式 5.1 が成立することになり、図 5.9 の傾き ( $7.7 \times 10^{-28}$  S·cm<sup>2</sup>/(eV·s)) からキャリア寿命の変化率を見積もることが可能である。式 5.1 において、初期の値には 0 を、0.10 MeV 陽子線  $1.0 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> 照射後の値には 1 を下付き文字として付けると、キャリア寿命の減少率  $R$  は、

$$R = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{\sigma_{\text{RIC1}}}{S_{e1} \cdot \varphi_1} \times \frac{S_{e0} \cdot \varphi_0}{\sigma_{\text{RIC0}}} = 7.7 \times 10^{-28} \times \frac{S_{e0} \cdot \varphi_0}{\sigma_{\text{RIC0}}} \quad (5.15)$$

となる。ここで、初期の値として  $S_{e0}$ 、 $\varphi_0$ 、 $\sigma_{\text{RIC0}}$  に数値を代入しなければならないが、照射初期の  $\sigma_{\text{RIC0}}$  は暗伝導度の異常上昇が発生するために実測することはできない。ただし、図 5.6(a) で行ったように、照射後のキャリア寿命（光伝導度）の減少率から逆算して  $\sigma_{\text{RIC0}}$  を見積もることは可能である。図 5.6(a) での  $S_{e0} = 8.07$  eV/nm、 $\varphi_0 = 2.8 \times 10^{11}$  /(cm<sup>2</sup>·s)、そしてキャリア寿命の減少率から見積もった  $\sigma_{\text{RIC0}} = 4.8 \times 10^{-6}$  S/cm を上式に代入すると、 $R$  は 0.0036 (0.36 %) となり、0.10 MeV 陽子線  $1.0 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> 照射前後での光伝導度の減少率 0.44 % とおおよそ一致する。これは、本章全体を通じて行ってきた計算の整合性が取れているということ、すなわち、一連の実験結果が定量的に見ても妥当であるということの意味している。

## 5.5 10 MeV 陽子線照射による光照射挙動の変化

本章では 10 MeV 陽子線照射による RIC の変化について詳細にみてきたが、陽子線照射によって光照射挙動がどのように変化するか、すなわち、SW 効果による暗伝導度、光伝導度の劣化挙動などが、陽子線照射によってどのように変化するかという点は、耐放射線性 a-Si:H デバイスの応用上必要であるばかりでなく、照射効果を解明するための重要な知見になるものと考えられる。そこで、光照射挙動に関して、以下の 2 点を調べた。

- 照射直後の光伝導度は光照射によってどのような挙動を示すか。また、一定時間光照射した後の暗伝導度はどうなるか。特に、伝導度の異常上昇が発生している状態で光照射を行うと、いわゆる SW 効果が発生するのか。
- 照射後熱処理した試料に光照射（光安定化処理）を行うと、光照射劣化の挙動は照射前と比べるとどのように変化するか。

2 点目については、熱処理効果を詳しく観察するという意味で非常に重要である。4 章では熱処理による回復効果を調べたが、あくまで熱処理による回復効果の断片的な情報でしかない。光照射挙動全体の変化を調べれば、光照射劣化に関わるどのような要素が熱処理によって回復するのかを明らかにすることができる。

具体的には、以下の手順で実験を実施した。

1. 熱処理：N<sub>2</sub> ガスフロー中で 150 °C、4 時間熱処理
2. 光照射挙動観察：1 sun、AM-0 光を 2,400 秒照射し、光照射中の伝導度（光伝導度）の変化をモニター
3. 10 MeV または 0.10 MeV 陽子線照射
4. 光照射挙動観察：陽子線照射後数時間以内に実施
5. 熱処理
6. 光照射挙動観察

はじめに熱処理を行うのは、成膜後一定期間が経過した試料の光照射劣化を完全に防ぐことはできないためである。また 2. の伝導度変化モニターにおいて電極間に印加した電圧は 2.50 kV/cm（非ドープ）もしくは 0.50 kV/cm（n 型）であった。4. ではなるべく照射後すぐに、そして決まった時間に光照射挙動観察を行うべきであったが、加速器のビームタイムとの兼ね合いが困難であり、照射後経過時間を揃えることは困難であった。従って、照射直後の光劣化挙動については各データを直接比較することはできず、定性的な議論に留まっていることを先に断しておく。

### 5.5.1 非ドープ a-Si:H における照射直後の光照射挙動

図 5.10 に 10 MeV 陽子線照射後非ドープ a-Si:H の光照射挙動を示す。フルエンスは、伝導度の異常上昇のピーク付近である  $2.0 \times 10^{13} \text{ /cm}^2$ （赤線）と、 $4.0 \times 10^{14} \text{ /cm}^2$ （青線）の 2 通りを選択した。光照射挙動測定は、陽子線照射が終了してから約 4 時間後に測定した。比較のために照射前の光照射挙動も図中に示してある（黒線）。

$2.0 \times 10^{13} \text{ /cm}^2$  まで照射すると暗伝導度は劇的に上昇し、その後時間経過とともに徐々に減少していくが、約 4 時間経過後も  $5.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  の値を示した（図 5.10 赤線、横軸 0 秒以前）。光照射を開始すると、伝導度は 1 桁程度上昇したが（ $5.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）、光照射中も伝導度は減少し続けた。2,400 秒後に光照射をやめると、暗伝導度は  $2.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  まで下がった（図 5.10 赤線、2,400 秒）。光照射前（0 秒以前）の暗伝導度の減衰傾向を 2,400 秒後まで外挿するとおよそ  $10^{-5} \text{ S/cm}$  程度となるから、暗伝導度の減少率は確かに光照射によって大きくなっており、時間経過とともに起こる減衰によるものだけではないことが分かる。

ところが、 $4.0 \times 10^{14} \text{ /cm}^2$  まで照射した場合、光照射の際の伝導度の変化は逆の傾向を示した。 $4.0 \times 10^{14} \text{ /cm}^2$  照射後暗伝導度は  $3.8 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$  であったが、光照射を開始すると  $1.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  まで上昇し、光照射時間の経過とともに光伝導度は徐々に上昇した。2,400 秒後には  $1.8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  を示したが、光照射をやめると暗伝導度はむしろ減少しており、 $1.3 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$  となった。

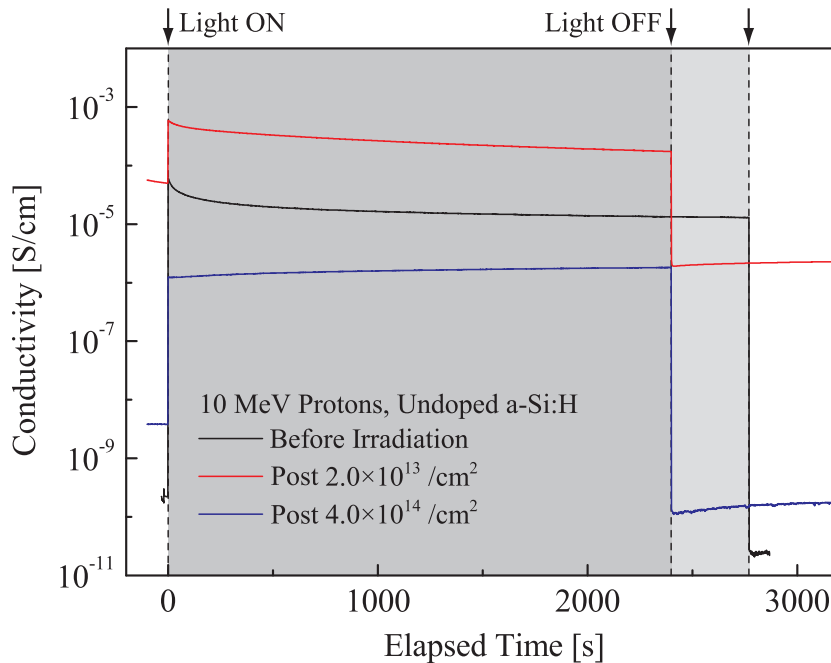


図 5.10 10 MeV 陽子線照射後非ドーブ a-Si:H の光照射挙動測定。 $2.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  (赤線) と  $4.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  (青線) のデータは異なる試料から得られたものであることに注意。光照射挙動測定はどちらも陽子線照射が終了してから約 4 時間経過後に測定した。比較として  $2.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射前の光照射劣化挙動を黒線で示した。

光照射すると光伝導度は上昇し、暗伝導度は減少するという逆の効果が現れたが、これは次のように解釈できる。 $4.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  まで照射した試料の深い準位の欠陥 (DB) 量は SW 効果によって導入できる量と比較してはるかに多くなっており (光安定化処理後の光伝導度は  $1.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  だから、約 10 倍の欠陥密度になっていると考えられる)、SW 効果とは逆の光誘起回復 (逆 SW 効果) のようなものが生じているのではないと思われる [79]。すなわち、4.4.1 節 (52 ページ) で議論したように、光誘起欠陥に類似したものと陽子線照射特有の欠陥が生じるとすれば、過剰に導入された前者の欠陥は、光照射によってむしろ回復すると考えられる。ただし、過剰に導入された欠陥は照射後室温で放置しておくだけでも多少は消滅することから (110 ページ、図 7.9 参照)、それが光照射によって促進されているかどうかは明らかではない。一方、暗伝導度は光照射によって 30 分の 1 程度にまで減少したが、これは伝導度の異常上昇の要因となる欠陥が光照射によって緩和もしくは非活性化しているからであると思われる。

以上のような光照射挙動は、陽子線のエネルギーを変えても同様に観察される。図 5.11 に 0.10 MeV 陽子線を照射した直後の結果を示す。伝導度上昇のピーク付近のフルエンスである  $9.1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  照射では、光照射とともに光伝導度は減少した (赤線)。 $1.1 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ 、 $1.1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  まで照射すると (順に緑線、青線)、陽子線照射前と比べて光伝導度が 10 分の 1、数 100 分の 1 に減少したが、光照射を続けるといずれも光伝導度は少しずつ回復 (上昇) した。一方で、暗伝導度は光照射前よりも減少した。これらは先に述べたように、伝導度の異常上昇を引き起こす要因と深い準位の欠陥の両方が光照射によって回復 (緩和) もしくは非活性化すると考えればうまく説明することができる。

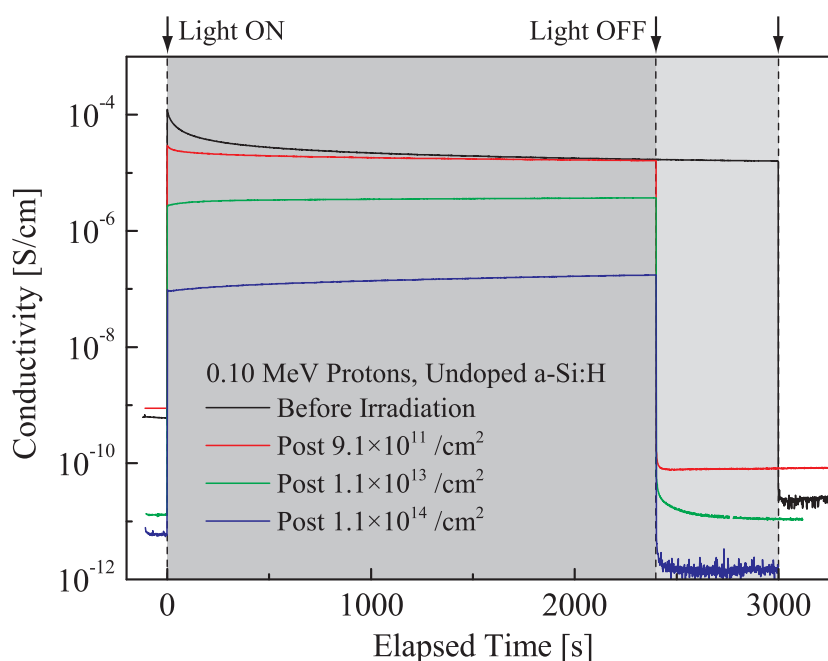


図 5.11 0.10 MeV 陽子線照射直後の非ドーパ a-Si:H の光照射挙動測定。同じ試料に対して陽子線照射と光照射挙動測定を繰り返した。光照射挙動の測定は陽子線照射後 3~5 時間経過してから測定した。

### 5.5.2 照射後熱処理を行った非ドーパ a-Si:H の光照射挙動

図 5.12 に、10 MeV 陽子線  $2.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射後熱処理を施した非ドーパ a-Si:H の光照射挙動を示す。陽子線照射試料の光照射挙動は、全体の傾向としては照射前の光劣化挙動と同様で、光照射によって光伝導度は減少した。しかし、減少率は明らかに陽子線照射試料の方が小さくなっており、光照射劣化が起こりにくくなっていることが分かる。これは伝導度の異常上昇を引き起こす要因のうち、比較的熱に対して安定である成分が熱処理後も残っている可能性や、陽子線照射後熱処理を行うと SW 効果の要因となる構造（光照射欠陥の前駆体）が減少する可能性が考えられる。図 5.13 に 10 MeV 陽子線  $4.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射後熱処理を施した非ドーパ a-Si:H の光照射挙動を示す。陽子線照射試料の光照射挙動は、全体の傾向としてはやはり照射前の光劣化挙動と同様であった。しかし、光伝導度は全体を通して陽子線照射前よりも低かった。これは熱処理後も回復せずに残留した陽子線照射特有の深い準位の欠陥がキャリア寿命を減少させているためであると考えられるが、光伝導度の減少率が大きく変動していないことから、陽子線照射特有の欠陥の残留は、SW 効果によって生成する深い準位の生成量とはあまり関係がないと思われる。

なお、陽子線照射後試料に光照射を行った後は、高い伝導度を引きずった裾のような構造がわずかながら現れた（図 5.12 および図 5.13 の 2,400 秒以降）。これは永続的光伝導 (PPC) であると思われる（29 ページ、3.3.3 節参照）。

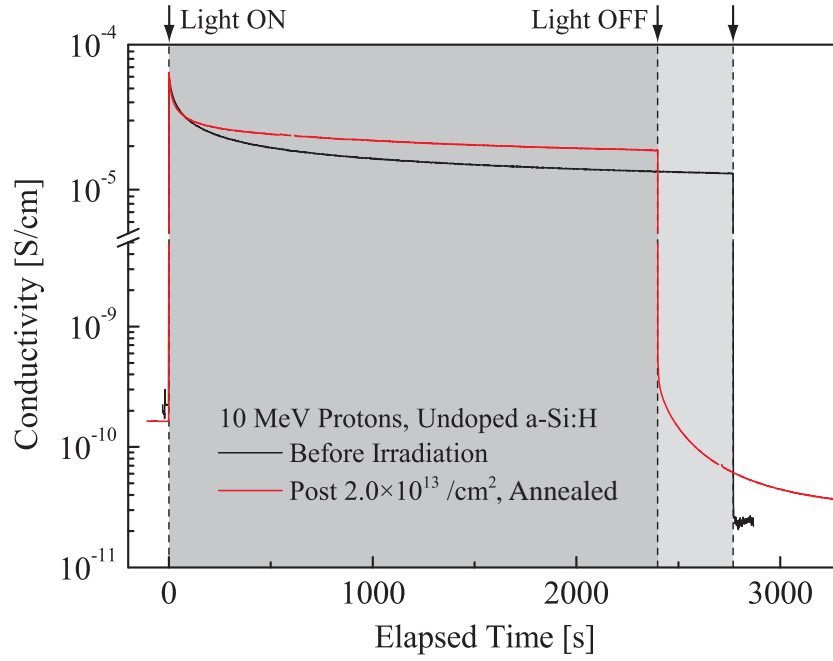


図 5.12 10 MeV 陽子線  $2.0 \times 10^{13} \text{ /cm}^2$  照射後に熱処理した非ドーパ a-Si:H の光劣化挙動測定。

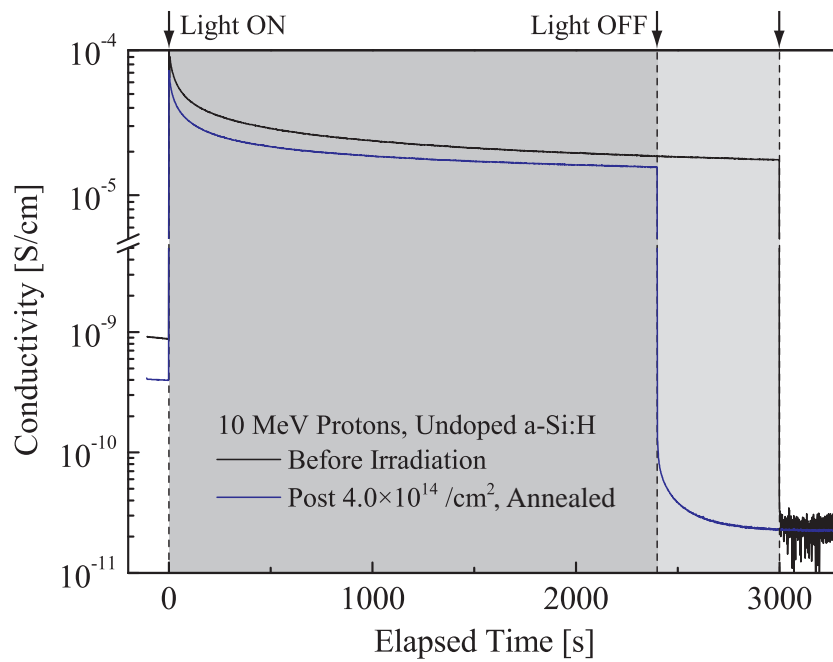


図 5.13 10 MeV 陽子線  $4.0 \times 10^{14} \text{ /cm}^2$  照射後に熱処理した非ドーパ a-Si:H の光劣化挙動測定。



### 5.5.3 n 型 a-Si:H における照射直後の光照射挙動

図 5.14 に 10 MeV 陽子線照射直後の n 型 a-Si:H の光照射挙動を示す。フルエンスは、非ドープの場合と同じ理由で  $2.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  (赤線) と、 $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  (緑線) の 2 つを選択した。光照射挙動測定は、陽子線照射が終了してから約 4 時間後に測定した。比較のために照射前の光照射挙動も図中に示してある (黒線)。

非ドープ a-Si:H の場合と異なり、陽子線のフルエンスに関わらず、光照射によって徐々に光伝導度が上昇した。光照射を 2,400 秒で止めると、暗伝導度はゆっくりと減少した。これは光照射によって上昇した暗伝導度が再び緩和しているのか、あるいは先に述べた PPC によるものかは判別しづらいが、未照射の結果と比較すると概ね同じような減衰を示していることから、未照射の状態から有している PPC によって緩やかな減少が生じているものと推測される。また、光照射によって温度が  $2^\circ\text{C}$  程度上昇したため、光照射終了後に温度が下がって暗伝導度も多少下がっていったのではないかと考えられる。

### 5.5.4 照射後熱処理を行った n 型 a-Si:H の光照射挙動

図 5.15 に 10 MeV 陽子線照射後熱処理を施した n 型 a-Si:H の光照射挙動を示す。未照射での光照射挙動と比べ、 $2.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射後 (赤線) は光照射による伝導度の減少が緩やかになった。 $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照射後 (緑線) も同様である。未照射では光照射によって  $1.1 \times 10^{-2} \rightarrow 5.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  と約半分まで減少するのに対し、 $2.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射後では  $7.2 \times 10^{-3} \rightarrow 5.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $5.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  照

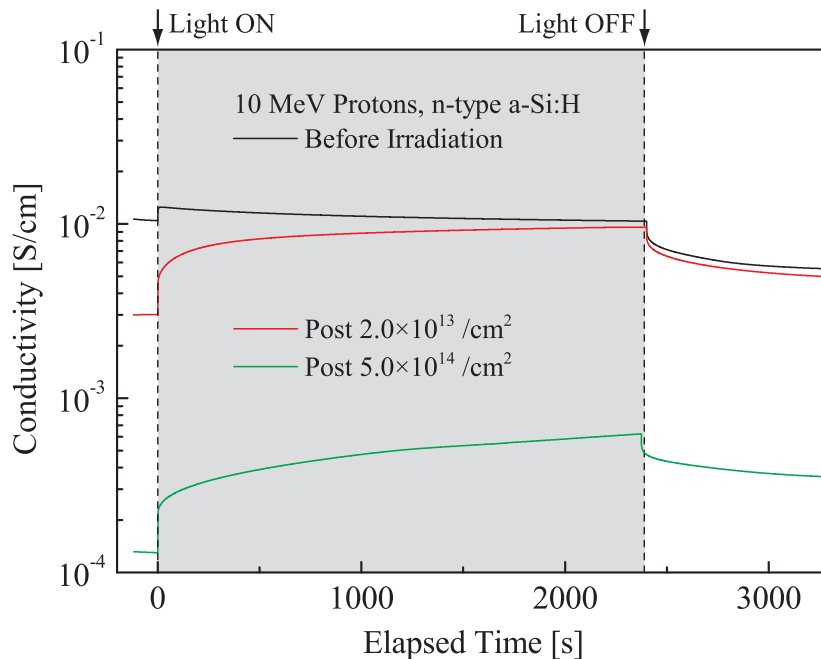


図 5.14 10 MeV 陽子線照射直後の n 型 a-Si:H の光照射挙動測定。光照射挙動の測定は陽子線照射後約 4 時間経過してから測定した。



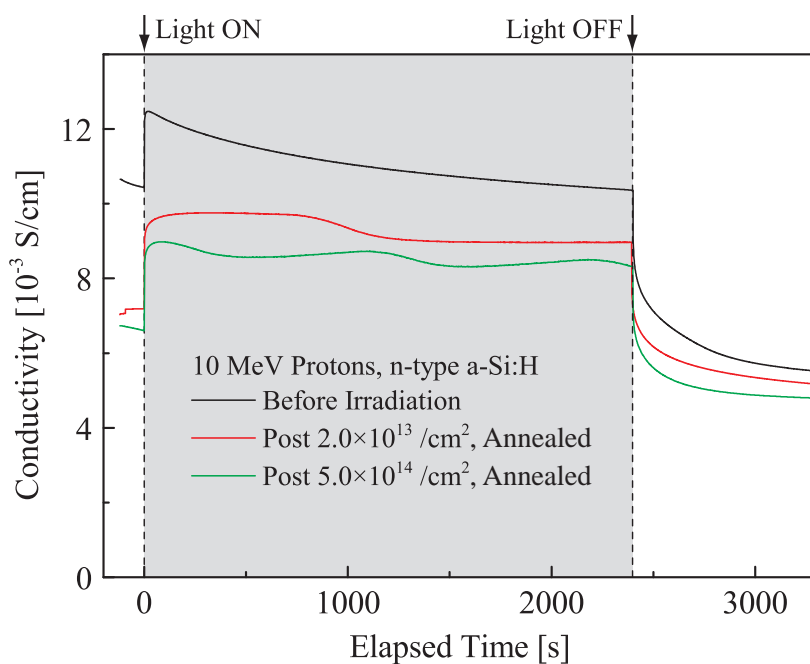


図 5.15 10 MeV 陽子線照射後に熱処理した n 型 a-Si:H の光照射挙動測定。

射後では  $6.7 \times 10^{-3} \rightarrow 4.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  と、約 7 割を維持している（光照射後の値として横軸 3,000 秒の値を抽出した）。非ドーパ a-Si:H の結果（図 5.12）と比べると、光照射劣化が緩やかになっている点については一致しており、これは、陽子線照射後熱処理を行うと SW 効果の要因となる構造（光誘起欠陥の前駆体）が減少するか、熱処理を施してもそれらが回復しなくなっているということを示唆している。しかし、図 5.13 では陽子線照射後熱処理した後の暗伝導度は未照射のそれと比べて大きくは変化しておらず、現時点ではこれ以上の議論を進めることはできない。

なお、伝導度の時間変化が波打つような変化を見せているのは試料台の冷却水温度制御系の問題で、光照射による温度上昇に対して温度を安定化させることができず  $\pm 1^\circ\text{C}$  程度変動してしまったためであり、本質的な問題ではない。

## 5.6 まとめ

本章では 10 MeV 陽子線中の非ドーブ、n 型、p 型 a-Si:H の伝導度変化 (RIC 変化) や光感度変化について詳細に調べ、その伝導機構を明らかにした。また、10 MeV または 0.10 MeV 陽子線照射後の非ドーブまたは n 型 a-Si:H の光照射挙動を調べ、光照射挙動がどのように変化するかを定性的に明らかにした。以下に、本章で得られた知見を箇条書きする。

- 非ドーブ a-Si:H に 10 MeV 陽子線を照射すると、照射中の伝導度はいったん劇的に上昇するが、その後減少に転じた。減少率は徐々に緩やかになり、飽和する傾向を見せた。
- 伝導度の最大値や最大値を示すフルエンスは、陽子線フラックスに依存し、陽子線フラックスが高いほど伝導度は高くなり、ピークフルエンスも若干高くなった。これは伝導度を上昇させる要因の生成率と時間経過による緩和率のバランスによって正味の伝導度が決定しているからである。
- 上記のことから、伝導度の上昇要因となるものの生成と消滅を考慮した反応速度論によって、あらゆる放射線照射下での a-Si:H の電気伝導度変化が予測可能であることがわかった。
- 照射中伝導度の異常上昇は n 型 a-Si:H においても同様に観察されたが、p 型 a-Si:H における照射中の伝導度は暗伝導度よりも低くなった。これらの結果は、照射によってドナー型欠陥が生成している可能性を示唆している (この点は 6 章で明らかにする)。
- 10 MeV 陽子線照射中の光感度変化を調べると、伝導度が劇的に上昇する状態では光感度がほぼ 1 となった。これは、光照射によって生じる非平衡キャリアが電気伝導の支配的要因にはなっておらず、一般的な半導体の RIC とは異なる伝導機構が生じていることを意味している。低フルエンス領域での伝導度の異常上昇は、3 章や 4 章で示した暗伝導度の異常上昇と同じ要因による。
- 高フルエンス領域での伝導機構を明らかにするために、「十分に照射された」非ドーブ a-Si:H の高エネルギーイオンによる電子的エネルギー付与 (非平衡キャリア生成量) と伝導度 (RIC) の相関性を調べ、高フルエンス領域では一般的な半導体において考えられている RIC と同じく、非平衡キャリアの伝播による電気伝導が支配的であることを明らかにした。
- 本研究で取り扱った照射条件の範囲においてはべき乗指数  $\alpha$  は 1 であり、非平衡キャリアは欠陥準位を介した間接再結合によってもっぱら消滅していることが明らかになった。
- 陽子線照射直後の非ドーブまたは n 型 a-Si:H の光照射挙動を調べ、伝導度の異常上昇が生じるような照射条件 (低フルエンス照射) では、SW 効果のような光照射劣化が観測され、異常上昇を引き起こす要因の準安定性が示された。
- 高フルエンス領域まで照射された場合は、むしろ光照射によって光伝導度が徐々に上昇した。これは、過剰に導入された光誘起欠陥に類似した欠陥構造が光照射によって回復したためであると考えられる (光誘起回復もしくは逆 SW 効果)。

- 10 MeV 陽子線照射後熱処理を施した非ドープまたは n 型 a-Si:H は光照射劣化が緩やかになることが分かった。これは、SW 効果の原因となる光照射欠陥の前駆体が陽子線照射によって減少している可能性を示唆している。

これらの知見から、5.1.4 節（64 ページ）で掲げた点に対しての結論を述べると、a-Si:H の RIC は一般的な半導体でみられる RIC と同様のメカニズムで生じているため式 5.1 が成立するが、低フルエンス領域ではドナー型欠陥の生成が起こって、RIC では説明できない高い電気伝導度が生じる。あるピークが過ぎると、照射量が増えるにつれドナー型欠陥が消失していくため、高フルエンス領域では一般的な RIC として解釈することができる。また、式 5.1 が成立するという事は、RIC はキャリア寿命に比例する、つまり 5.12 式が（第一義的には）成立することを意味しており、その点についてもやはり一般的な半導体と同じ理解でよい、ということになる。

最後に、高エネルギー陽子線照射中の非ドープ a-Si:H の伝導度変化を模式的に示したものを図 5.16 に示す。陽子線照射中の伝導度は、ドナー型欠陥による暗伝導度と一般的な RIC の和によって表される。前者は低フルエンス領域で支配的であり、フルエンスの増大とともに徐々に減少していき、やがて後者が支配的になる。しかし、RIC はキャリア寿命の減少と相関があるため、陽子線照射によって徐々に減少する。なお、このモデルは、高エネルギー陽子線のみならず、高エネルギー電子線や  $\gamma$  線照射下での伝導度変化に対しても適用できるものであると考えられる。

このような変化が起こる理由は、次のように説明できる。陽子線照射に伴うドナー型欠陥の生成率は、深い準位を作る DB などの照射欠陥の生成率と比べてはるかに高く、低フルエンス領域でドナー型欠陥密度は飽和する。一方、深い準位を作る照射欠陥はフルエンスの増大とともに徐々に蓄積し、これは

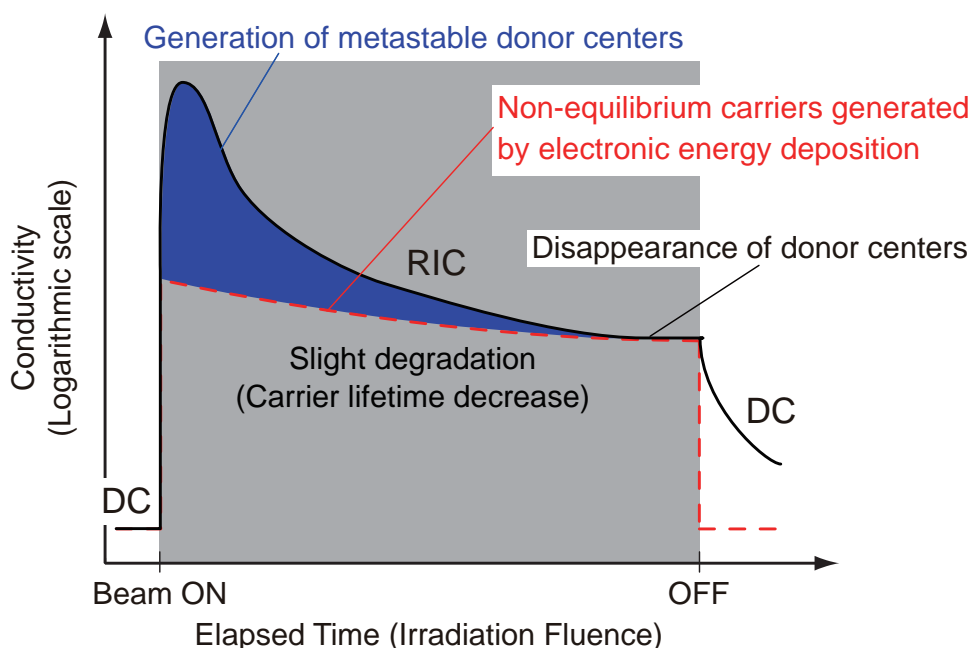


図 5.16 高エネルギー陽子線照射下にある非ドープ a-Si:H の伝導度変化。

キャリア寿命を減少させて RIC を減少させるとともに、キャリア枯渇効果によってドナー型欠陥を補償する。また、フルエンスの増大とともにドナー型欠陥自身が消失していくことも考えられるが、どちらにしても、高フルエンス領域ではドナー型欠陥はその機能を失ってしまう。

ドナー型欠陥と深い準位の照射欠陥の生成率が大きく異なるのは、それらの生成に寄与するエネルギー付与過程が異なっているからである。前者の生成は高エネルギーイオンにおけるエネルギー損失の大部分を占める電子的エネルギー付与（電子励起効果）に起因しており、後者の生成はエネルギー損失のほんの一部を占めるに過ぎない核的エネルギー付与によるはじき出し損傷効果に起因している。従って、ドナー準位を生み出しているものをここでは「欠陥」と記しているが、実際は入射粒子と構成原子が強く相互作用して生じる原子変位のような構造ではなく、電子励起効果によって生成し得るかなり低いしきい値をもった結合状態の変化や欠陥の荷電状態の変化によって生じるものではないかとも想像される。

現時点ではドナー型欠陥の生成の証拠を明らかにしていないが、これは次章において詳述する。



## 第 6 章

# 陽子線照射による a-Si:H 半導体のゼーベック係数変化

### 6.1 はじめに

これまでに、放射線照射による a-Si:H の暗伝導度や光伝導度、RIC の変化を詳細に調べ、低フルエンス領域において伝導度の異常上昇が発生すること、これは照射後時間経過とともに徐々に減衰していくような準安定なものであること、さらに放射線照射を重ねるとあるフルエンスで最大値を取って減少してしまうことなどを見出した。そしてこれは a-Si:H 半導体特有の現象であり、結晶 Si や GaAs などの結晶半導体に対して適用される一般的な照射効果の考え方だけではうまく説明することができないことを明らかにした。

既に何度か述べたように、伝導度の異常上昇は一時的なドナー型欠陥の生成、すなわちドナー濃度の劇的な上昇が原因である可能性がある。しかし、それを結論できるだけの実験事実は揃っておらず、この点を明らかにするためには放射線照射直後のキャリア濃度を何らかの方法で実測してやる必要がある。そこで、照射チャンバー内にその場熱起電力測定装置を構築し、高エネルギー陽子線照射直後の a-Si:H の熱起電力の変化を測定した。熱起電力からは半導体特性のひとつであるゼーベック係数が求められ、ゼーベック係数の符号から伝導型 (p 型か n 型) を判別することが可能である。また、多少の仮定を置くことで大まかにキャリア濃度を求めることができる。

#### 6.1.1 半導体のゼーベック効果

ゼーベック効果 (Seebeck Effect) のイメージを図 6.1 に示す。半導体のキャリア濃度は温度が上昇すると指数関数的に増加するため、温度差があるとキャリア濃度の勾配が生まれる。すると、キャリアは濃度の高い方から低い方へ拡散しようとするが、このキャリアの拡散を妨げる方向に熱起電力が発生するため、結局、拡散電流と熱起電力によるドリフト電流がつり合った状態になる。これがゼーベック効果である。

ゼーベック係数  $S$  [V/K] は次のような式によって定義される [54]。

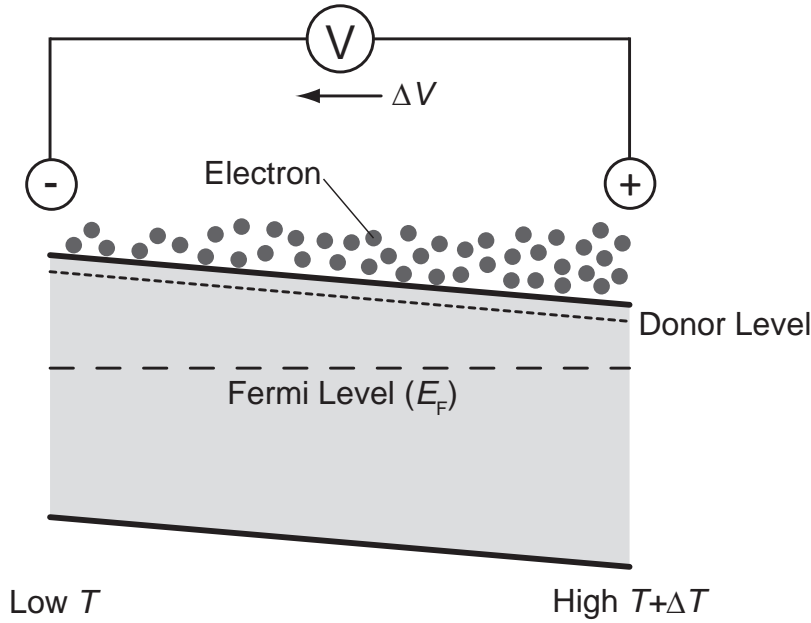


図 6.1 ゼーベック効果のイメージ (n 型の場合)。

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \pm \frac{k}{e} \left( \frac{E_f}{kT} + A \right) = \pm \frac{k}{e} \left( \ln \frac{N_c}{n} + A \right) \quad (6.1)$$

ここで、 $\Delta T$ 、 $\Delta V$ 、 $e$ 、 $k$ 、 $E_f$ 、 $N_c$ 、 $n$ 、 $A$  は順に、電極間温度差 [K]、高温側の電極を正としたときの電位差 (熱起電力) [V]、素電荷、ボルツマン定数、フェルミ準位のエネルギー [eV]、有効状態密度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]、キャリア濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]、エネルギー輸送を反映する定数である。輸送パラメータ  $A$  は一般的に 0 から 2 の間の値を取るとされており、バンド伝導が支配的であるほど 2 に近づき、ホッピング伝導が支配的であるほど 0 に近づくと言われている。従って、完全なバンド伝導をもつ半導体では 2 に近い値となると考えられるが、a-Si:H 半導体の場合、1~2 であると言われている [17]。ゼーベック係数  $S$  はキャリアの符号と対応しており、負の値なら n 型半導体、正の値なら p 型半導体であることを意味する。

しかしながら、半導体のキャリア濃度を測定するもっとも一般的な方法に、磁場印加によるキャリアドリフトの偏向を利用したホール測定があり、本研究においても不純物ドーピングした試料のキャリア濃度変化を調べる際にホール測定を用いている (24 ページの 3.2.2 節、44 ページの 4.2.2 節を参照)。にも関わらず本章においてゼーベック測定を利用した理由について、以下で説明する。

### 6.1.2 ホール測定とゼーベック測定

ホール測定とゼーベック測定の利点と欠点について表 6.1 にまとめた。ホール測定を用いて a-Si:H 半導体のキャリア濃度を測定するにあたって一番問題となるのは、移動度が他の半導体と比較してかなり低いことである。例えば、結晶 Si の移動度は  $1,400 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  程度であるが [59]、a-Si:H 半導体では高々  $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  程度であり、これはホール起電圧に対して比例して作用するため、一般的に a-Si:H 半導

体のホール測定は困難である。高濃度に不純物ドーピングされている a-Si:H 半導体であれば測定は可能であるが、照射後試料の準安定な状態を観測するには不向きであろう。また、電磁石などの比較的大がかりな装置が必要であることも実際上は問題である。あるいは、電磁石の代わりにソレノイドコイルを用いる方法 [81]、永久磁石を用いる方法なども考えられるが、前者では磁場強度が弱く a-Si:H 半導体の測定には向かないし、後者では磁場強度を変化させられないという問題が生じる。

仮に上記の問題をすべてクリアしたとしても、a-Si:H 半導体のホール測定では、ホール異常という現象に注意しなければならない (24 ページ、3.2.2 節参照)。これはホール起電圧の符号がキャリアに対して正負逆向きに現れる現象のことで、a-Si:H 半導体の場合は n 型、p 型両方においてホール異常が観察されることが知られている。このホール異常が発生するメカニズムについては、3 配位 B などの不活性なドーパントが関与していることや [43]、キャリアの平均自由行程が関与していることなどが指摘されているものの [43]、現在も解明には至っていない。また、成膜条件によってはホール効果が正常に発生する場合もあることが報告されており [82,83]、放射線照射された a-Si:H 半導体がホール効果に対してどのように作用するかは不明である。

一方、ゼーベック効果ではそのような反転効果はみられていない。試料中に温度差を発生させて電極間の電位差を測定するゼーベック測定では大がかりな装置が不要であるため、その場測定実験に向いていると言える。また、ゼーベック効果は移動度を反映しないために a-Si:H 半導体に対しても測定しやすい。ただし、先にも述べたとおりキャリア濃度は大まかにしか求められないという欠点があり、これは式 6.1 において有効状態密度  $N_c$  とエネルギー輸送パラメータ  $A$  が一定であると仮定しなければキャリア濃度が求まらないことが理由である。実際、この仮定がかなり荒いものであることは本章において明らかになる。

表 6.1 ホール測定とゼーベック測定の比較。

	ホール測定	ゼーベック測定
反映される物性値	移動度、キャリア濃度	キャリア濃度
利点	移動度やキャリア濃度を 広い範囲で高精度に同定可能	安価に構築可能 低移動度でも測定可能
欠点	装置が比較的大 (電磁石等)	キャリア濃度の同定精度は良くない ノイズの分離が重要
a-Si:H 特有の問題	低移動度、ホール異常	





素子を高温側に駆動させて温度を上昇させる方がより温度差を生むことができるが（最大 68 °C）、陽子線照射直後の伝導度の異常上昇は 30 °C 以上で急激に緩和してしまう現象であることから（35 ページ、3.5.3 節参照）、試料を 30 °C 以上にすることは避けた。

## 6.2.2 実験手順

具体的な実験手順は以下のとおりである。

1. 陽子線照射前に熱起電力測定（方法は 3. 以降と同じ）
2. 3.0 MeV 陽子線照射：照射中はペルチェ素子を駆動させず両電極は短絡、試料全体に照射
3. 照射終了直後に両電極を開放、熱起電力測定開始
4. ノイズ電圧の推移を見ながら一定時間経過後にペルチェ素子に一定電圧を印加し試料下部を減温する
5. ペルチェ素子を 3 分間駆動させ、その後ペルチェ素子の電源を切って試料下部を再び室温に戻す
6. 両電極の温度差がゼロに近くなってから（約 2 分）、さらに 30 秒程度待つ
7. 測定終了後、再び陽子線照射（2. に戻る）

温度差が最大（～25 K）になるまでに 1 分程度かかり、3.～6. の間は電極間電位差を 1 秒ごとに測定し続ける。全体の測定時間は約 7 分である。ゼーベック係数は温度差が最大になるペルチェ駆動後 70～170 秒の平均値から求める。

3.～6. において明らかにしたいのは、ペルチェ素子の駆動、停止に伴って変動する両電極間の電位差  $\Delta V$  が、温度差  $\Delta T$  に追従するかどうかということである。 $\Delta V/\Delta T$  が一定であれば、それが熱起電力である可能性が高い。従って、測定中のノイズ電圧をいかに除去できるかが正味の熱起電力を抽出するための重要なポイントとなる。これは、未照射非ドーパ a-Si:H の暗伝導度は非常に低く（ $10^{-10}$  S/cm 以下）、センシティブにノイズを拾ってしまうからである。しかし、仮に外部からのノイズを完全に排除できたとしても、陽子線照射自体によって測定系へ電荷が流入するため、それがバックグラウンド電圧となって現れる。このバックグラウンドを差し引くためには、熱起電力が発生していない状態での電圧の推移を調べる必要があり、そのために 4. と 6. では熱起電力の発生していない状態でも測定を続けている。この点については以下で詳述する。

## 6.2.3 測定系の健全性確認：n 型 a-Si:H の測定結果

測定系の健全性を確認するために、陽子線照射していない n 型 a-Si:H の熱起電力測定を行った。その結果が図 6.3 である。横軸が 0～180 秒の間でペルチェ素子が駆動しており、温度差  $\Delta T$  ((a)、緑線) に追従するように電位差  $\Delta V$  ((b)、黒線) が変化している様子が見てとれる。 $-\Delta V/\Delta T$ 、すなわちゼーベック係数を表わしたのが (c) の青線であり、10～230 秒の間で一定値を保った。温度差が最大になる 70～170 秒の間の平均値は  $-230 \mu\text{V/K}$  であった。温度差が小さい 0～10 秒、230 秒以降ではゼーベック係数が変動したが、ゼーベック係数は温度依存性を持つことなどが反映されているものと考えられる。

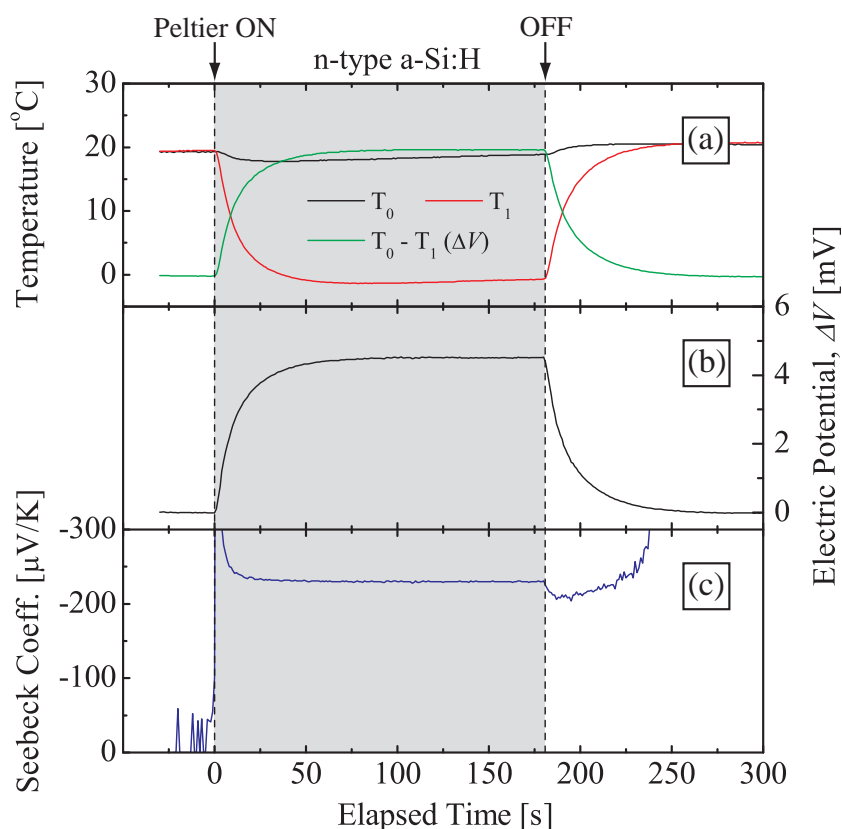


図 6.3 陽子線照射を行っていない n 型 a-Si:H の熱起電力測定結果。(a) 両電極の温度と温度差  $\Delta T$ 、(b) 実測された電位差  $\Delta V$ 、(c) 電位差と温度差の比の負値（ゼーベック係数）。横軸は経過時間。横軸 0 秒でペルチェ素子が駆動し、180 秒で停止した。

## 6.3 3.0 MeV 陽子線照射後の非ドーパ a-Si:H の熱起電力

### 6.3.1 バックグラウンド電圧が顕著に現れない場合

陽子線を照射されていない非ドーパ a-Si:H では熱起電力を測定できなかった（ゼーベック効果を示さなかった）が、陽子線照射を行うと明瞭にゼーベック効果が生じた。その典型的な例として、3.0 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  まで照射された直後の非ドーパ a-Si:H の熱起電力測定結果を図 6.4 に示す。横軸が 0 秒から 180 秒の間でペルチェ素子が駆動しており、温度差  $\Delta T$  に追従するように電位差  $\Delta V$  が変化している様子が見てとれる。 $-\Delta V / \Delta T$  を表わしたのが (c) の青線で、0 秒から 250 秒の間ではほぼ一定値を保った。温度差が最大になる 70 秒から 170 秒の間の平均値は  $-256 \mu\text{V/K}$  であった。全体を通して n 型 a-Si:H の変化（図 6.3）と酷似していることから、これは確かに負のゼーベック効果が生じており、陽子線照射された非ドーパ a-Si:H が n 型になっていると結論づけられる。

なお、180 秒付近で角のような電圧が上昇する瞬間が現れたが、これはペルチェ素子の電圧印加を切った際に流入するノイズであると思われる。本実験の測定ではしばしば観測された。

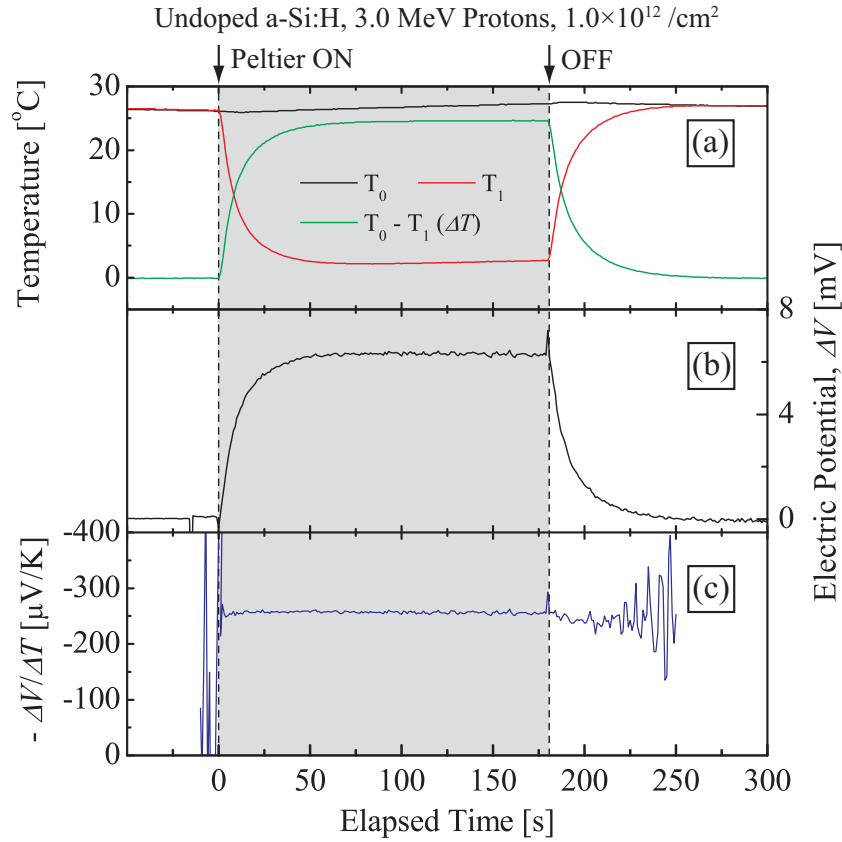


図 6.4 3.0 MeV 陽子線  $1.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  照射直後の非ドーパ a-Si:H の熱起電力測定結果。下図では、バックグラウンド電圧を差し引いた後の電位差を  $\Delta V$  として  $-\Delta V / \Delta T$  を求めた。

### 6.3.2 バックグラウンド電圧が顕著に現れる場合

図 6.4 はバックグラウンドのノイズ電圧が十分に小さい場合の結果であったため、バックグラウンド電圧と正味の熱起電力の分離はそれほど結果には影響しなかった。しかしながら、試料の伝導度がかなり低いような状況、つまり、陽子線照射フルエンスが低く、まだそれほど伝導度が上昇していない領域や、逆に伝導度の異常上昇を超えた高フルエンスの領域では、バックグラウンド電圧が大きく現れた。これは、試料のガラス基板は厚さが 1.1 mm であるのに対し、3.0 MeV 陽子線の飛程は  $83 \mu\text{m}$  であるために、陽子線の電荷の大部分が最終的に表面電極（測定系）に流れ込むからであると考えられる。この流入する電荷によって生じる電位差は電極間を短絡しておくことで多少軽減できるが、完全には緩和することができず正または負の電圧として観測される。この電圧は時間とともに指数関数的に減少するため、バックグラウンドとして実際の熱起電力と分離することが可能だが、少なくとも測定したい熱起電力が十分に検出できる程度にはバックグラウンドは低減されていなければならない。そこで、バックグラウンド電圧がある程度小さくなるまで待ってから熱起電力測定を行うことにして、温度差を発生させる前と後でバックグラウンド電圧の変化を測定しておけば、バックグラウンド電圧を正味の熱起電力と分離することが可能に

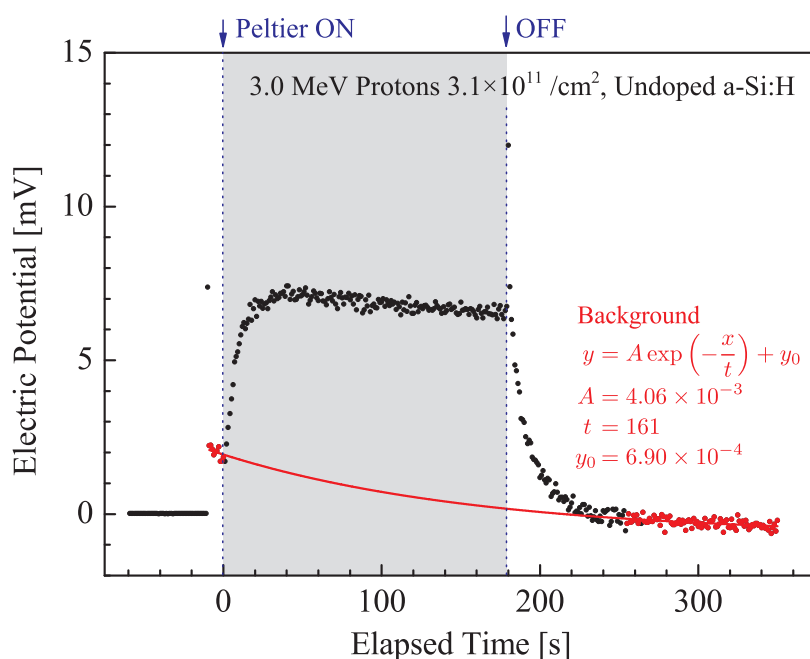


図 6.5 3.0 MeV 陽子線  $3.1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  照射直後の非ドーパ a-Si:H の熱起電力測定結果。赤線は 1 次の指数関数でバックグラウンド電圧をフィッティングしたもの。フィッティングに用いたデータは赤点 (●) で示してある。この測定では陽子線照射が終了してから 20 秒後にペルチェ素子を駆動させた (横軸 0 秒)。

なる。

バックグラウンド電圧を差し引いた具体例として、図 6.5 に 3.0 MeV 陽子線  $3.1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  照射直後の非ドーパ a-Si:H の熱起電力測定結果と、バックグラウンドフィッティングの結果を示す。横軸 0 秒でペルチェ素子を駆動させているが、-10 秒から 0 秒の間、2.2 から 1.7 mV へと徐々に減衰する電位の変化が、またペルチェ素子を停止し温度差がほぼ 0 になっている 255 秒以降では、0 から -0.05 mV へと徐々に減衰する電位の変化が観察された。これは上電極から下電極へ徐々に正電荷が流入している様子を表しており、これがバックグラウンド電圧となる。バックグラウンド電圧は 1 次の指数関数として減衰すると考え、最小二乗法でフィッティングを行った結果が赤線である。このバックグラウンド電圧を実測された電圧 (黒点: ●) から差し引くことによって、正味の熱起電力が抽出できる。

正味の熱起電力からゼーベック係数を求めた結果を図 6.6 に示す。図 6.5 のような処理を行って求めた  $-\Delta V / \Delta T$  は 1 K 以上の温度差が生じている範囲 (0~230 秒) では一定の値を取っていることが分かる。バックグラウンド電圧を差し引かずに直接ゼーベック係数を求めようとすると (黒線)、 $-\Delta V / \Delta T$  は一定値を取らずに徐々に下がるような傾向を示した。青実線は温度差が最大になる 70~170 秒の間の 101 点から求めた平均値 ( $-253 \mu\text{V/K}$ ) であるが、0~70 秒、170~230 秒の間の値も平均値と非常に良い一致を示しており、電位差  $\Delta V$  が温度差  $\Delta T$  に追従していることから、電位差  $\Delta V$  は確かに熱起電力であり、 $-\Delta V / \Delta T = -253 \mu\text{V/K}$  は確かにゼーベック係数  $S$  であると言える。

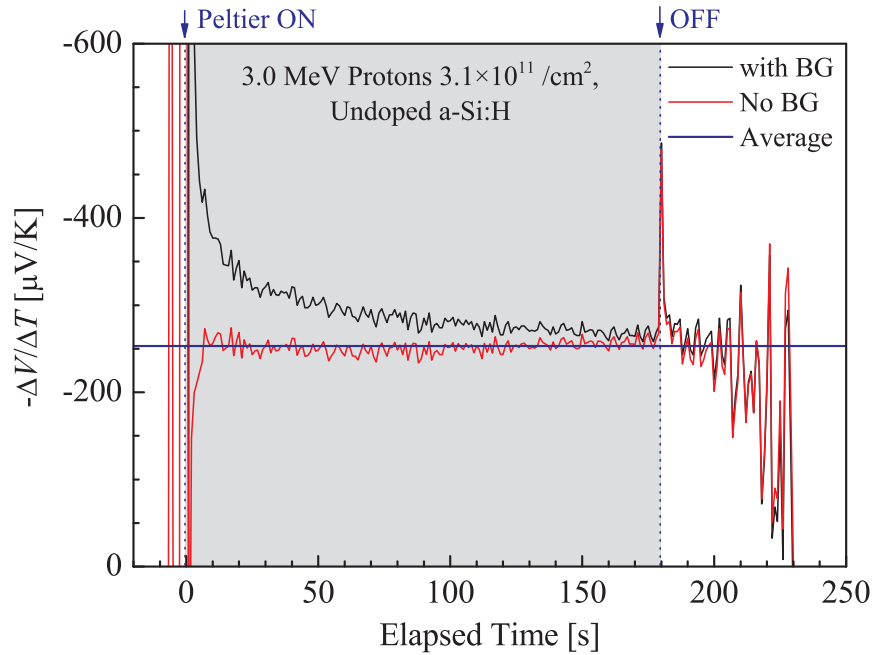


図 6.6 3.0 MeV 陽子線  $3.1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  照射直後の非ドープ a-Si:H のゼーベック係数変化（赤線）。黒線はバックグラウンドを差し引かなかった場合。青実線は、温度差が最大になる 70~170 秒の 101 点から平均を取った値を示しており、 $-253 \mu\text{V/K}$  である。

## 6.4 陽子線照射による非ドープ、n 型 a-Si:H のゼーベック係数変化

### 6.4.1 3.0 MeV 陽子線フルエンス依存性

非ドープ a-Si:H におけるゼーベック係数の 3.0 MeV 陽子線フルエンス依存性を調べた結果が図 6.7 である。3.0 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  まで照射された非ドープ a-Si:H からはゼーベック効果を観測できなかったが、 $3.1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  まで照射されると負のゼーベック効果が現れた。負のゼーベック効果は  $5.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  まで現れたが、 $5.3 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  まで照射されるとノイズ電圧に埋もれてしまい、熱起電力を観測できなくなった。比較として n 型 a-Si:H の結果を図 6.7 内に示したが、このフルエンス領域では n 型 a-Si:H のゼーベック係数は変化しなかった。

図 4.2 で示した 3.0 MeV 陽子線照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度変化を図 6.8 に再掲する。図 6.8 中にはゼーベック効果が観測できた範囲を併せて示したが、暗伝導度の上昇と非常に良い一致を示していることがよく分かる。また、3.0 MeV 陽子線を  $2.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  まで照射された非ドープ a-Si:H に対して熱起電力測定を定期的に行うと、徐々に負のゼーベック係数は小さくなっていき、40 時間後までゼーベック効果を示した。3.5.2 節 (34 ページ) で示したように、暗伝導度の上昇も時間減衰を示すことから、ゼーベック係数の変化と暗伝導度の変化は非常に良く対応していることが分かる。従って、伝導度の異常上昇が現れるフルエンス領域では非ドープ a-Si:H は確かに n 型へと変化しており、ドナー準位の生成が伝導度の異常上昇に寄与していることがこの実験によって証明された。

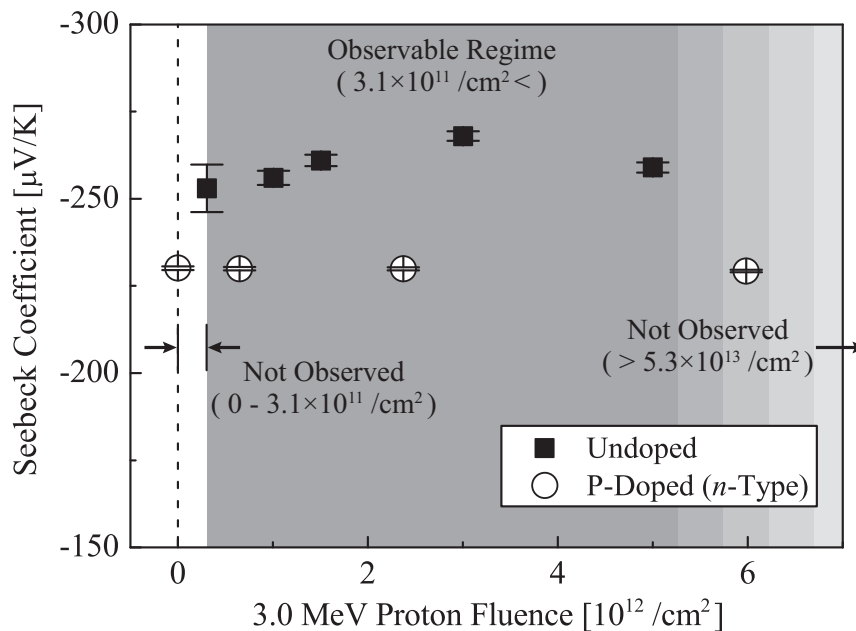


図 6.7 3.0 MeV 陽子線照射による非ドープ、 $n$  型 a-Si:H のゼーベック係数変化（順に ■、○）。エラーバーは標準誤差を表わす。

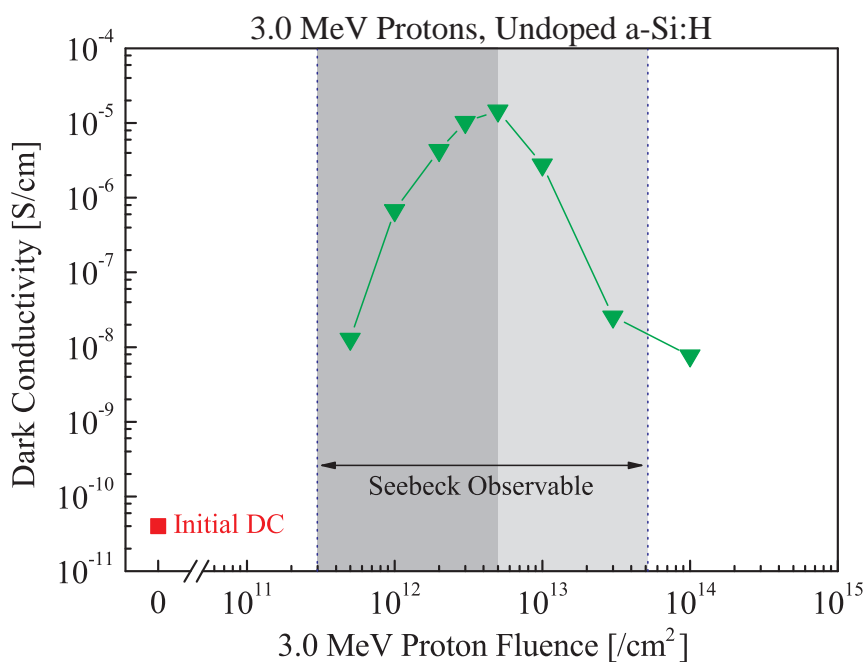


図 6.8 3.0 MeV 陽子線照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度変化（再掲）。図 6.7 において負のゼーベック効果が観測された領域を示してある。

式 6.1 を使えば、ゼーベック係数からキャリア濃度を見積もることができる。n 型 a-Si:H のゼーベック係数が  $-230 \mu\text{V/K}$  で、この試料のキャリア濃度は  $6.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  であるから、これらの数値を用いて、 $A$  および  $N_c$  を一定であると仮定すると、 $5.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  のゼーベック係数  $-259 \mu\text{V/K}$  から、キャリア濃度は  $4.4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  となる。

しかしながら、図 6.7 と図 6.8 をよく見比べると、ゼーベック効果が観測されるフルエンス領域では暗伝導度は 3 桁以上にわたって変化しているのに、ゼーベック係数はあまり変化していない。もし暗伝導度の変化が全てキャリア濃度の変化のみに起因しており、 $A$  および  $N_c$  が一定であるなら、キャリア濃度が 1,000 倍変化することによってゼーベック係数は  $\Delta S = 595 \mu\text{V/K}$  の変化が生じると考えられる。しかし、ゼーベック係数は  $3.1 \times 10^{11} \sim 5.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  の間に  $-253 \sim -268 \mu\text{V/K}$  と、たった  $15 \mu\text{V/K}$  しか変化しなかった。これは、これらがキャリア濃度  $n$  の変化に対し、ゼーベック係数があまり変化しないような形で  $A$  および  $N_c$  が変化しているからであると考えられる。

## 6.5 ドナー型欠陥の起源

本章では低フルエンス領域で現れる伝導度の異常上昇がドナー型欠陥の生成に起因していることを明らかにしたが、これはどのような構造の欠陥であろうか。

一般的に、欠陥準位の起源となる構造を同定するのは非常に困難であり、試料の作製条件を変えながら様々な構造解析手法を用いて決定しなければならない。残念ながら、現時点ではその構造を決定することはできないが、ここでは候補となる起源をいくつか挙げる。

### 6.5.1 不純物酸素

第一に考えられるのは、不純物酸素 (O) の影響である。O 原子は結晶 Si 中においてドナーとしてはたらく不純物であり [85]、放射線照射によって欠陥が大量に蓄積すると、O 原子との複合欠陥がドナーとしてはたらくて、p 型の Si が n 型へと転換するという現象が起こる [66]。そのため、O 原子を比較的多く含むチョクラルスキー (Czochralski: CZ) 法で作製した Si よりも、浮遊ゾーン (Floating Zone: FZ) 法で作製した Si の方が耐放射線性が高くなることが知られている。

a-Si:H 半導体中には C、N、O などの不純物元素が含まれている。結晶 Si と比べると a-Si:H は不純物元素の混入に対して鈍感であるが、不純物濃度が高ければ、やはり半導体特性に影響を及ぼす。その中でも、混入する O 原子は結晶 Si と同様ドナーとしてはたらくことが知られていて、デバイスグレードの a-Si:H 半導体の場合、O 原子は  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  未満に低減されているが、陽子線照射による電子励起効果によって O 原子がドーパントを供与しうる配位数へと変化したり、近くの欠陥と複合欠陥のような構造を形成したりして、その結果ドナーへと変化するという可能性はある。本研究で用いた非ドーブ a-Si:H には  $6 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  の O 原子が含まれることを考えて (24 ページ、3.2 節参照)、移動度を  $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、ドーピング効率を 0.1 %、2 電子を供与すると考えると、暗伝導度は  $\sigma = 1.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  となるから、伝導度の異常上昇でみられた暗伝導度 ( $10^{-3} \text{ S/cm}$  オーダー) を十分に生み出し得る。



### 6.5.2 荷電欠陥

a-Si:H 中の欠陥の代表は DB であるが、DB そのものがドナー型欠陥になり得る可能性は即座に否定できる。未照射の時点で  $10^{15} \sim 10^{16} / \text{cm}^3$  程度の DB が存在する上、照射と共に DB 濃度が増大することは多くの研究報告があるし、また我々の研究結果からも明らかである。従って、単純に DB がドナー型欠陥であるという可能性はない。

しかし、ここでいう DB とは、正確には電子を 1 個有する中性 DB のことである。中性 DB は電子が正孔を捕獲することにより、荷電 DB (荷電欠陥: Charged Defect) へと変化する。 $D^+$  (空状態) が電子を 1 つ受け取って  $D^0$  (1 電子占有) となり、さらにもう 1 つ受け取って  $D^-$  (2 電子占有) となる反応を考え、これらの反応が生じるために必要となる活性化エネルギーをそれぞれ  $\epsilon(+/0)$ 、 $\epsilon(0/-)$  とすると、その差は実効相関エネルギー  $U$  (Effective Correlation Energy) と呼ばれる。真性状態の場合、 $U$  が正の値であるために熱平衡状態では DB の多くは中性状態を取っていると考えられている [86]。

室温で徐々に緩和するということは、ドナー型欠陥が他の準安定状態へ移行する際のポテンシャルエネルギーが非常に低いことを意味するため、格子欠陥が生成するような構造上の変化ではなく、比較的低いエネルギーで変化する荷電状態が関与している可能性はある。例えば、 $D^0$  が陽子線照射によって生成した正孔を捕獲して  $D^+$  となれば、余った電子がキャリアとなるため、これはドナーとしてはたらくかもしれない。しかし、 $D^0$  から  $D^+$  になるとフェルミ準位は価電子帯の方へシフトし、局在準位の状態密度も価電子帯の方へと近づくため、それ自身がドナー準位になるとは考えにくい。逆に、 $D^-$  は伝導体付近へシフトするが、キャリアを伝導体に供与すれば  $D^0$  に戻ってしまうため (これは、現象としては PPC に近い)、何らかの理由で再び  $D^0 + e \rightarrow D^-$  の反応が起こらなければならない。中性 DB より荷電 DB の方が安定であるためには  $U$  が負である必要があるが、陽子線照射によって a-Si:H の  $U$  が変化する可能性は、現時点では何とも言えない。ただし、a-Si:H の内部構造は均一ではないため、部分的に負の  $U$  を有している可能性は指摘されている [87]。また、DB の荷電状態が変化した結果、a-Si:H 中の不純物 (O 原子など) の配位数が変化し、ドナーとして電子を供与できる状態に変化する可能性もある。

なんにしても、もし中性 DB の多くがスピンをもたない荷電 DB へと変化するれば、これは ESR によって観測できるはずである。そこで、10 MeV 陽子線  $1.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射直後の非ドープ a-Si:H の ESR 測定を行った。試料は厚さ 0.30 mm の合成石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 板上に成膜した厚さ 2.0  $\mu\text{m}$  の非ドープ a-Si:H であり、ESR 測定時にガラス管へと入れるために、50 mm  $\times$  50 mm のサイズに作製した試料を、3  $\sim$  5 mm  $\times$  7  $\sim$  9 mm の長方形に切り分けた。1 回の測定に使用したのはその半分の量である。

10 MeV 陽子線照射直後の試料は放射化しており、すぐには放射線管理区域外へ持ち出すことはできないが、著者のグループは、管理区域内に日本電子 (株) 製 JES-FA 型 ESR 装置を保有しており、放射化した試料の ESR 測定を行うことができる。本実験では、照射後約 30 分後に ESR 測定を実施したため、試料中にはかなりの量のドナー型欠陥が緩和せずに残っているものと思われる。

図 6.9 にその結果を示す。324.09 mT、332.83 mT のスペクトルは標準試料である Mn マーカーからのものであり、比較の際にはこのスペクトルを基準にした。照射前の結果が赤線であるが、中央  $g = 2.0055$  近に幅広いスペクトルがあり、これが DB によるものである。DB の  $g$  値の決定には  $\text{Mn}^{2+}$  超微細部分裂の 3 本目のスペクトル ( $g = 2.0337$ ) を使って、共鳴条件式  $h\nu = g\mu_B H$  から求めた ( $\nu$ : マイクロ波

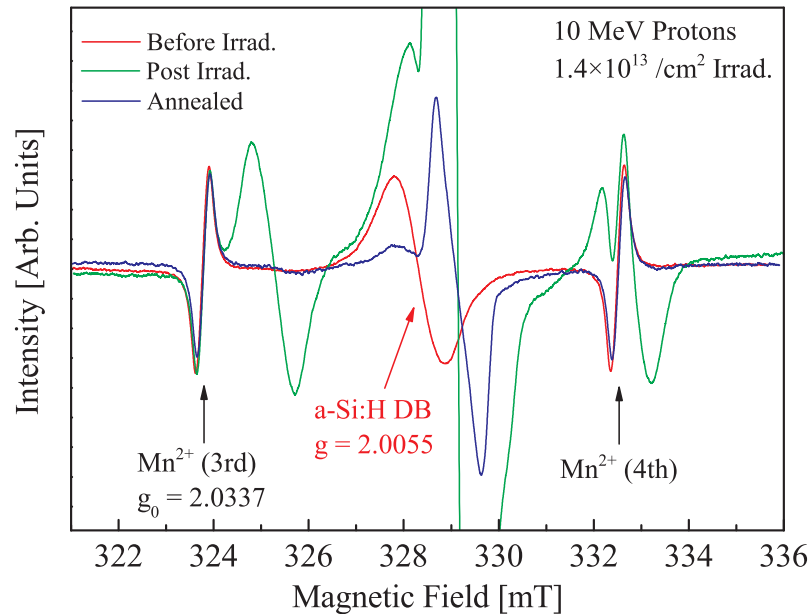


図 6.9 10 MeV 陽子線  $1.4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  照射による ESR スペクトルの変化。赤：照射前、緑：照射後、青：熱処理後。縦軸の値は Mn マーカーからのスペクトルで規格化した。

周波数、 $\mu_B$ ：ボーア磁子、 $H$ ：磁場)。照射後約 30 分経過後に測定した結果が緑線であり、いくつかのスペクトルが新たに現れた。中央の DB に起因するスペクトルについては、ピーク強度が 2 倍程度高くなっていることが分かる。他のピークはいずれも a-Si:H ではなく、基板の  $\text{SiO}_2$  に起因している。実際、 $\text{SiO}_2$  のみに 10 MeV 陽子線を照射すると、これらのスペクトルがすべて現れることを確認した。

DB に起因するスペクトルが増加したということは、陽子線照射によって中性 DB が増加したことを意味し、これはこれまで報告されてきた見解と一致するが、荷電欠陥の増減についてはわからなかった。今回の測定では、スペクトル強度を高めるために Modulation Width を  $\pm 1.0$  mT とかなり広くとっており、小さなスペクトルは他の大きなスペクトルによって埋もれてしまっている可能性がある。また、 $\text{SiO}_2$  基板は a-Si:H 薄膜と比べて約 150 倍の体積を持つため、 $\text{SiO}_2$  からのスペクトルを省くのが難しい。より詳細にスペクトル解析を行うためには、Al 箔上に成膜し、塩酸で Al を溶解させてフレーク状になった a-Si:H を回収する方法などを用いる必要がある。

### 6.5.3 その他の構造

その他に考えられる構造として、H 原子が介在したものなどが考えられる。Si-H 結合を成している H 原子は様々な構造をしていると言われており、例えば鎖構造やボイド界面を取り囲んだ構造など、比較的密集していることがあり（クラスター化している、と表現される）、必ずしも a-Si:H 中に均一に分布しているわけではない。そのような特定の構造がドナーを供与し得て、低フルエンス領域においてのみ大量に存在するという可能性は低いだろうが、水素濃度とドナー型欠陥生成量には何らかの関係があるものと思われる。

## 6.6 まとめ

本章では、その場熱起電力測定装置を開発し、3.0 MeV 陽子線を照射された非ドープ、n 型 a-Si:H のゼーベック係数について調べた結果を記した。ゼーベック係数の陽子線フルエンス依存性についても調べ、ゼーベック係数の変化と、4 章で明らかにした暗伝導度の変化とを比較した。これらの結果から明らかになったことを以下に箇条書きする。

- 未照射の非ドープ a-Si:H からはゼーベック効果を観測できなかったが、3.0 MeV 陽子線を照射すると、 $3.1 \times 10^{11} \sim 5.0 \times 10^{12} \text{ /cm}^2$  の範囲で負のゼーベック効果が観測された。
- $5.3 \times 10^{13} \text{ /cm}^2$  以上のフルエンスではゼーベック効果は再び観測されなくなった。
- n 型 a-Si:H は負のゼーベック効果を示し、上記のフルエンス領域ではゼーベック係数はほとんど変化しなかった。
- これらの事実から、前章までに見てきた暗伝導度の異常上昇は、陽子線照射に伴うドナー型欠陥の一時的な生成に起因していることが証明された。
- ゼーベック係数の変化はキャリア濃度の変化に直接には対応しておらず、有効状態密度やエネルギー輸送パラメータも陽子線照射によって変化していることが示唆された。

なお、本実験のために構築したその場熱起電力測定装置は、a-Si:H 半導体のみならず、様々な種類の半導体や絶縁体、熱電材料の照射効果、特に、照射直後の不安定な変化や緩和現象を調べることが可能である。例えば、深宇宙での惑星探査用人工衛星の電力源には熱電変換発電機が用いられるが、原子炉と熱電素子を組み合わせた発電機を搭載することを考えた場合、熱電素子を構成する材料は原子炉からの放射線と宇宙放射線の両方に曝されることとなり、その特性変化が懸念される。また、放射線曝露下での熱電素子の特性を調べるためにはその場測定は欠かせないが、本装置はそういった放射線環境下で使用される熱電材料の照射効果研究や、イオン照射を用いた熱電材料の改質（熱電性能の向上や機能性付与など）を目指した研究へ応用できる。

## 第 7 章

# 自己イオン照射による a-Si:H の電子輸送機構変化

### 7.1 はじめに

本章では、a-Si:H の電子輸送機構（電気伝導機構）が放射線照射によってどのように変化していくかを明らかにする。通常、a-Si:H 半導体は室温ではバンド間励起したキャリアによる伝導、すなわちバンド伝導が支配的である。放射線照射によってバンド間に欠陥準位が蓄積すると、バンド伝導が乱されて伝導度が減少していくが、さらに照射を続けるとどのような変化を示し、そしてその変化はどのような機構に支配されているであろうか。

最初に、良く理解されている照射効果としてアモルファス臨界線量を紹介し、この線量よりも遥かに低いフルエンスで生じる半導体特性の消失について概説する。

#### 7.1.1 アモルファス臨界線量

照射フルエンスの増大によって照射損傷が十分高くなると、損傷クラスターが互いに重なりあいアモルファス層が形成される。Kinchin-Pease 式によると、アモルファス層の形成に要する臨界線量  $J_a^0$  (Critical Dose) は、

$$J_a^0 = \frac{2E_d N}{S_n} \quad (7.1)$$

で与えられる。 $E_d$  ははじき出ししきい値エネルギー [eV]、 $N$  は試料原子の原子密度 [/cm<sup>3</sup>]、 $S_n$  は核的エネルギー付与 [eV/cm] である。実際は空孔（空格子点）の拡散や変位原子との衝突による影響があるため、式 7.1 を修正する必要がある。温度の関数として空孔の拡散を考慮すると、臨界線量は以下で与えられる。

$$J_a = \frac{J_a^0}{2} \left[ 1 - \delta R \left( \frac{J_a^0}{2} \right)^{1/2} \right]^{-2} \quad (7.2)$$

$\delta R$  は拡散による損傷クラスターの減少を表わし、

$$\delta R = 2\sqrt{D_v t} \quad (7.3)$$

表 7.1 結晶 Si のアモルファス臨界線量  $J_a^0$ 。

	$S_n$ [eV/nm]	$J_a^0$ [/cm <sup>2</sup> ]
10 MeV 陽子線	$4.15 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{19}$
0.10 MeV 陽子線	0.201	$7.4 \times 10^{17}$
2.8 MeV Si	37.1	$4.0 \times 10^{15}$

である。 $D_v$  は空孔の拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s]、 $t$  は空孔の拡散時間 [s] である。

SRIM を用いて式 7.1 から結晶 Si のアモルファス臨界線量を計算した結果を表 7.1 に示す。

### 7.1.2 半導体特性が消失する線量

一方、このアモルファス臨界線量よりも遥かに低い線量（フルエンス）で、半導体特性は消失してしまう。つまり、結晶半導体の半導体特性を消失させるためには、アモルファス層を形成させるまでもなく、空孔や格子間原子のような 1 次元的な欠陥の蓄積で十分である。

図 7.1 に、岸本らが報告した 17 MeV 陽子線照射に伴う結晶 Si の暗伝導度と光伝導度の変化を示す [88]。キャリア濃度によっていくらか差はあるが、不純物ドーピングした試料の場合、およそ  $1 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> 前後のフルエンスで暗伝導度と光伝導度は急激に減少してしまう。そしてこのような変化は、Si デバイスの照射劣化と非常によく対応する。宇宙用単結晶 Si 太陽電池の 10 MeV 陽子線照射による劣化を図 7.2 に示すが、最大出力の減少曲線を見ると (▲)、 $1 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> に到達する前には発電特性を完全に失っていることが分かる。これは、最も厚い p 型ベース層の劣化（キャリア寿命の減少およびキャリア枯渇効果に伴うキャリア濃度の減少）に起因していると考えてよいが [89]、ベース層のキャリア濃度は  $1 \sim 2 \times 10^{15}$  /cm<sup>3</sup> 程度であるから、図 7.1 における黒丸 (●: p 型、キャリア濃度  $1 \times 10^{15}$  /cm<sup>3</sup>) の減少曲線と図 7.2 の劣化曲線はおおよそ一致する。ちなみに、陽子線のエネルギーが異なるが、17 MeV 陽子線は 10 MeV 陽子線と比べて欠陥生成率が半分程度になる。

以上、半導体には半導体特性を喪失してしまう臨界線量がアモルファス線量よりもかなり低いフルエンスで現れることを説明した。ここではそれを半導体臨界線量と呼ぶことにするが、半導体臨界線量とアモルファス臨界線量の間で暗伝導度や光伝導度がどのような変化を示すかについては、実は結晶 Si のような主要な半導体においてすらあまり調べられておらず、半導体臨界線量未満の照射効果とそれ以降の照射効果を結び付けるような研究に至っては、ほとんど存在しないというのが実情である。これは、半導体臨界線量以降の領域が Si 半導体の放射線照射効果を調べる上ではもはや興味のある領域ではないということも確かに事実ではあるが、雨倉らが指摘しているように、材料研究に必要なビームの高い空間的・時間的安定度を備えた加速器が少なかったために、従来では照射効果のうちの欠陥生成のみに注目が集まり、フルエンスの増加に伴う連続的な変化についてあまり議論されてこなかったことが理由のひとつとして挙げられる [90]。実際、図 7.1 はかなり広いフルエンス領域において調べられているが、それでもアモルファス臨界線量まで 3 桁以上の開きがある。断続的に測定を行いつつ  $1 \times 10^{16}$  /cm<sup>2</sup> 程度のフルエンスまで到達するためには、ビーム電流を少しずつ何桁にもわたって増やしていく必要があり、かなり高

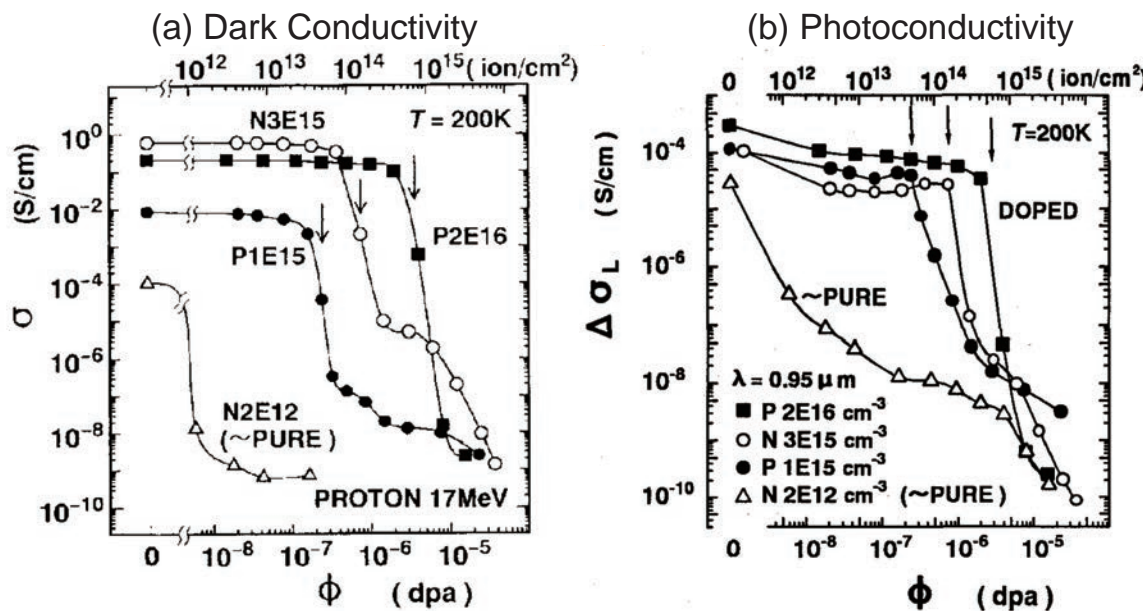


図 7.1 17 MeV 陽子線照射による結晶 Si の電気伝導度変化。(a) 暗伝導度、(b) 光伝導度。文献 [88] より抜粋。

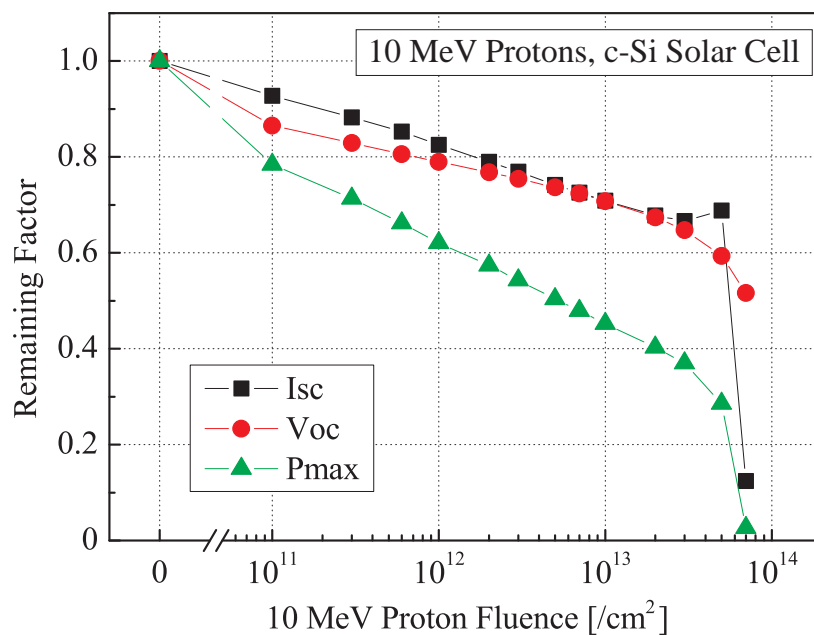


図 7.2 10 MeV 陽子線照射による単結晶 Si 太陽電池の発電特性の劣化。■：短絡電流 (Isc)、●：解放電圧 (Voc)、▲：最大出力 (Pmax)。縦軸は初期値を 1 として規格化してある。

度なビーム形成技術が必要になるが、それ以上のフルエンスとなると要する時間が長大になってしまい、その間サイクロトロン加速器のような大型施設を専有し続けることは、現実問題として困難である。アモルファス臨界線量に近いフルエンスまでの変化を調べるためには、はじき出し損傷効果が大きいもの、すなわち低エネルギー陽子線や重イオンを用いればよく、これらは、複数のイオン加速器を有する高崎研 TIARA の特色を最大限活かすことによって実現できる [91]。また、電気伝導度測定の場合であれば、10桁以上の変化を観測する必要があるため、低伝導度から高伝導度までを誤差なく測定できるように実験系を構築しなければならない。

前章までは「半導体の照射効果」という観点に重点を置いていたため、原則として a-Si:H の半導体特性が消失しない範囲での照射効果を調べてきた。しかしながら、さらに照射を重ねることで a-Si:H の伝導度にどのような変化が生じるかも興味深い。これによって、a-Si:H を含めたアモルファス材料が放射線照射によってどのような特性変化を蓄積させていくのかを知ることができるだろうし、結晶材料における半導体臨界線量のようなものが確認されるかもしれない。

故に、本章の目的は、非常に広い範囲での照射効果を理解することである。イオン種、エネルギー、フルエンスについて幅広く検討し、それらすべてを統一的に理解できる照射効果のモデルを構築することを目指す。

## 7.2 超高フルエンス領域における半導体特性の変化

### 7.2.1 暗伝導度、光伝導度変化

0.10 MeV 陽子線照射に伴う非ドープ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度の変化を  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  まで測定した結果を図 7.3 に示す。 $5.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  で現れるピークは、これまでも説明してきた伝導度の異常上昇であり、ドナー型欠陥の生成によるキャリア濃度の上昇に起因する。 $5.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  のピークを越えると暗伝導度、光伝導度はどちらもフルエンスの増大とともに減少した (Regime (A))。しかし、暗伝導度は  $1.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  で最小値を取ったあとに再び上昇する一方で (Regime (B))、 $1.0 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  以降も光伝導度は減少し続け、 $2.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  で光伝導度と暗伝導度の大小は逆転した (Regime (B)→(C))。さらに照射を続けると、暗伝導度は上昇を続け、このフルエンス領域ではもはや光伝導を示さなかった (Regime (C))。言い換えると、光伝導度 (PC) は光照射下の伝導度 (DC+PC) の値から暗伝導度 (DC) の値を差し引くことで求めているため、暗状態で測定した場合と光照射下で測定した場合の伝導度の差が非常に小さく、誤差の範囲内になってしまったということである。

図 7.4 は、0.10 MeV 陽子線より  $S_n/S_o$  比が大きい 2.8 MeV Si イオンを照射したときの非ドープ a-Si:H の伝導度変化である。その場合、伝導度の異常上昇は観測されず、 $2.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  で暗伝導度は最小値を示した (Regime (B))。その後、暗伝導度はずっと上昇を続けたが、光伝導度は減少を続け、 $2.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  以降のフルエンスでは測定上のばらつき以下の値となった (Regime (C))。

図 7.5、図 7.6 にはそれぞれ n 型、p 型 a-Si:H の 2.8 MeV Si イオン照射による伝導度の変化を示した。どちらの場合も暗伝導度は  $1.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  まで減少し (Regime (B))、その後上昇した (Regime (C))。非ドープの結果と異なるのは、光伝導度が測定できなくなるほど小さくなるフルエンスが、暗伝導度が上昇し始めるフルエンスとほぼ等しいことである。

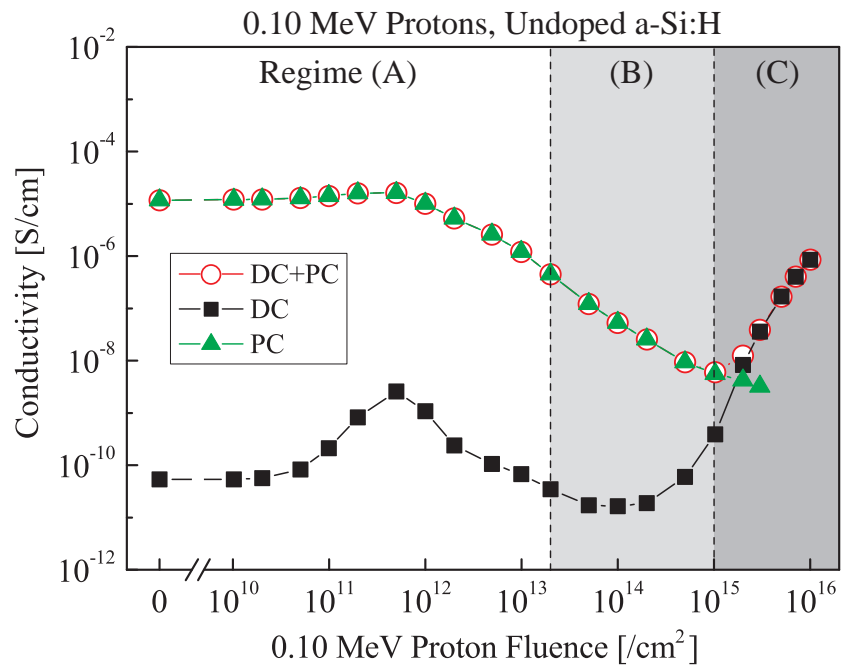


図 7.3 0.10 MeV 陽子線照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化。暗伝導度 (DC) : ■、光伝導度 (PC) : ▲、光照射下での伝導度 (DC+PC) : ○。

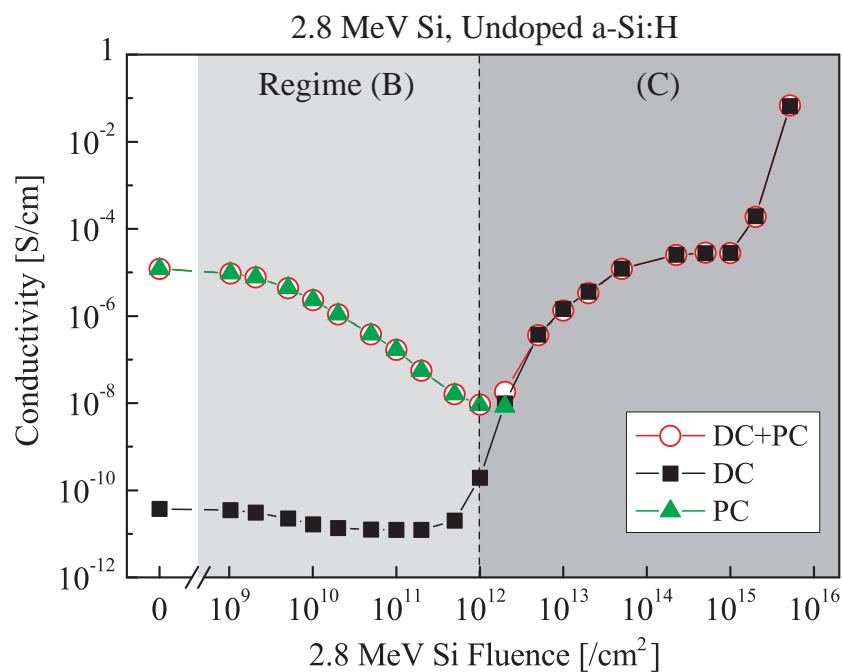


図 7.4 2.8 MeV Si イオン照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化。図中の記号は図 7.3 と同様である。



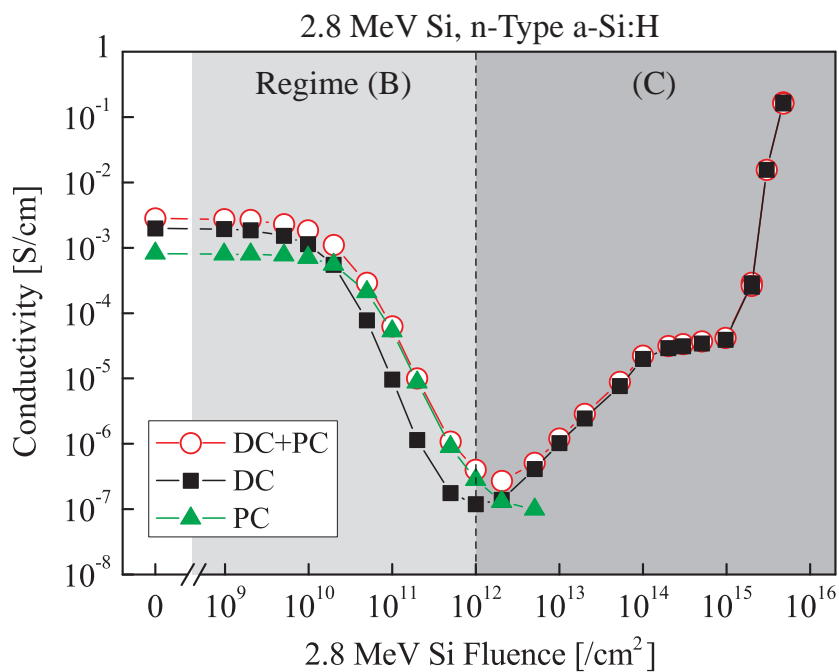


図 7.5 2.8 MeV Si イオン照射による n 型 a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化。図中の記号は図 7.3 と同様である。

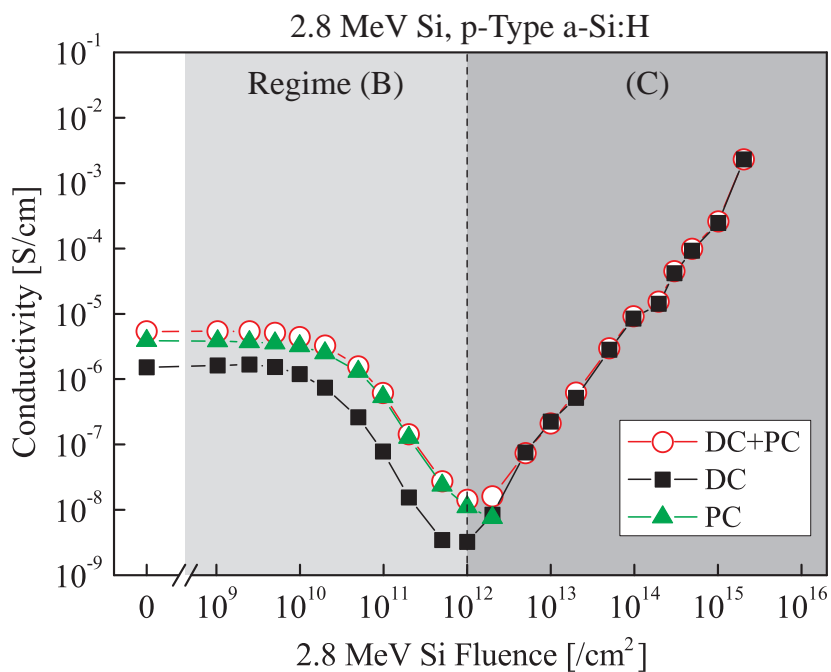


図 7.6 2.8 MeV Si イオン照射による p 型 a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化。図中の記号は図 7.3 と同様である。

### 7.2.2 超高フルエンス領域でのその場熱起電力測定

以降では、図 7.3~7.6 において見られた暗伝導度のみの上昇が現れる領域を「超高フルエンス領域」と表現する。低フルエンス領域での暗伝導度の上昇と、超高フルエンス領域で観察される暗伝導度の再上昇は、光伝導度の変化が逆転していることだけを見ても全く異なるものであることがわかる。

実際、その場熱起電力測定を行うと、高フルエンス領域以降ではゼーベック効果を一切示さなかった。図 7.7 に 0.10 MeV 陽子線を照射された非ドーパ a-Si:H のゼーベック係数変化を示す。この実験では  $1.4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  まで熱起電力測定を行ったが、ゼーベック効果は  $3.0 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  以下、 $1.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  以上では観察できなかった。これはつまり、高フルエンス領域以降ではドナー準位やアクセプタ準位が生成しておらず、キャリア濃度が熱起電力測定では検出できない程度に低くなっていることを意味する。

### 7.2.3 超高フルエンス領域における支配的パラメータ

さて、それではこの超高フルエンス領域における暗伝導度の上昇は、電子励起効果とはじき出し損傷効果のどちらに支配されているであろうか。4 章と同様、フルエンスをはじき出し損傷量 (dpa) に換算して暗伝導度の変化をスケーリングした結果を図 7.8 に示す。

図 7.8 には 2.8 MeV Si イオンを照射された非ドーパ、n 型、p 型 a-Si:H の暗伝導度変化と、0.10 MeV 陽子線を照射された非ドーパ a-Si:H の暗伝導度変化が示してある。 $10^{-4}$  dpa 以上でこれら 4 つの暗伝導度変化が一致した。これは、 $10^{-4}$  dpa 以上では試料の初期ドーパント濃度によらず、一定の暗伝導度

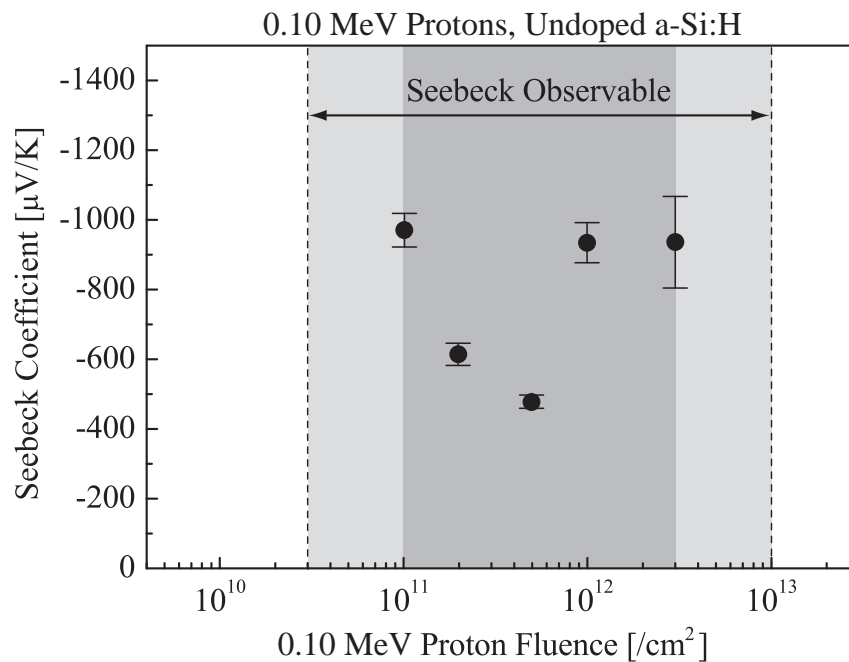


図 7.7 0.10 MeV 陽子線照射による非ドーパ a-Si:H のゼーベック係数変化。 $3.0 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  以下、 $1.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  以上ではゼーベック効果が観察されなかった。

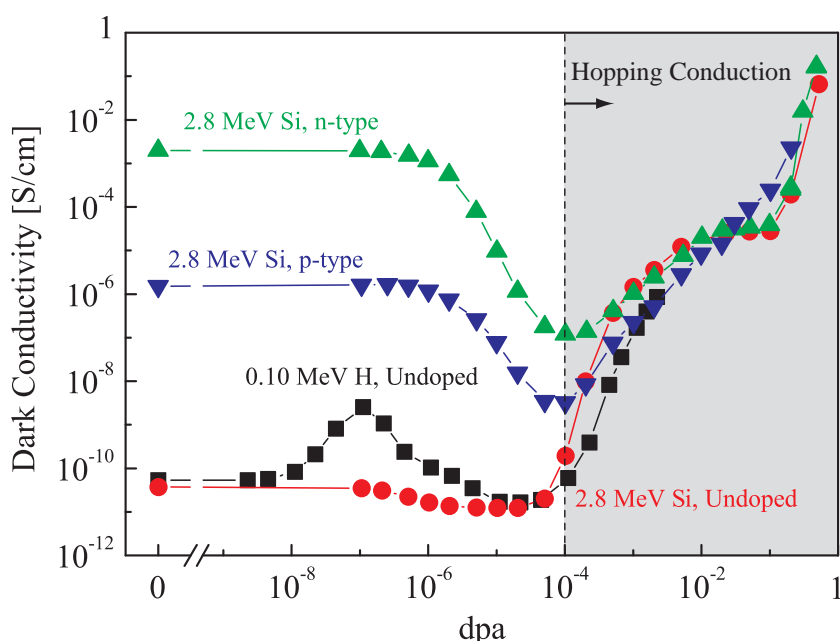


図 7.8 自己イオン照射による非ドープ、n 型、p 型 a-Si:H の暗伝導度変化。横軸を dpa に換算してスケールした。

を示すことを意味しており、このフルエンス領域ではキャリア枯渇効果によってキャリア濃度がほとんど完全に補償されてしまっていることを示唆している。そして、この暗伝導度の上昇ははじき出し損傷量でうまくまとめられることから、はじき出し損傷効果による深い準位の欠陥の蓄積に起因していると考えてよい。

しかし、もし a-Si:H 薄膜だけでなくガラス基板の絶縁性が低下していたとすると、a-Si:H 薄膜の電気伝導度を正しく測れていなかった可能性があるため、ガラス基板の影響は調べておくべきである。絶縁体は照射欠陥が大量に蓄積すると、電気絶縁性（抵抗）の低下、すなわち電気伝導度の上昇が起こる。これは放射線誘起電気特性劣化 (Radiation Induced Electrical Degradation: RIED) と呼ばれていて [92–94]、放射線環境下で使用する絶縁材料にとっては非常に重要な現象である。そこで、a-Si:H を成膜していないガラス基板上に楕円電極を設け、0.10 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  照射してから電気伝導度を測定したところ、本研究で使用した測定系では検出限界以下であった。従って、基板の絶縁性は十分に保たれており、超高フルエンス領域での高い電気伝導度は確かに a-Si:H 由来であることが示された。

表 7.2 にこれまで調べてきた伝導度の変化をまとめたが、 $S_n/S_e$  比の大きさに応じて、照射に伴う伝導度の挙動が系統的に変化していることがよくわかる。10 MeV 陽子線のような  $S_n/S_e$  比の小さいものの場合、低フルエンス領域において非常に顕著な伝導度の異常上昇がみられる一方で、高フルエンス領域以上まで照射を続けても、伝導度の再上昇は起こらないと考えられる。これは 4 章でも説明したように、照射による深い準位の欠陥生成と熱的な緩和の両方の効果があり、その両者のバランスによって伝導度の最終飽和値が決定されるからである。これに対して、2.8 MeV Si イオンのような  $S_n/S_e$  比が大きいものの場合、低フルエンス領域での伝導度の異常上昇は現れない。これはドナー型欠陥の生成による伝導度の上

表 7.2  $S_n/S_e$  比に応じた暗伝導度 (DC)、光伝導度 (PC) の変化の違い。

	10 MeV 陽子線		0.10 MeV 陽子線		2.8 MeV Si イオン	
$S_n/S_e$ 比	小		中		大	
	DC	PC	DC	PC	DC	PC
低フルエンス領域 ( $<10^{-6}$ dpa)	上昇		上昇		やや減少	減少
高フルエンス領域 ( $10^{-6} \sim 10^{-4}$ dpa)	減少		減少から 上昇	減少	減少から 上昇	減少
超高フルエンス領域 ( $>10^{-4}$ dpa)	減少飽和 *		上昇	極低	上昇	極低

\* 実測していないもの。

昇よりも、深い準位の欠陥の蓄積に伴う伝導度の減少の方が支配的であるからである。そのため、暗伝導度は若干減少するとともに光伝導度は急激に減少し、光伝導の失われた超高フルエンス領域では暗伝導度のみが上昇する。0.10 MeV 陽子線では、これらのちょうど中間の照射効果を与えられと考えられることから、低フルエンス領域での伝導度の異常上昇、超高フルエンス領域での暗伝導度上昇の両方が生じる。

## 7.3 電気特性変化から考えられる電子輸送機構の遷移

### 7.3.1 バンド伝導からホッピング伝導へ

前章までに、低フルエンス領域ではドナー型欠陥の生成が生じて暗伝導度と光伝導度は上昇するが、高フルエンス領域ではそれらが消失するか、深い準位の蓄積が伝導度の低下をもたらすことを明らかにしてきた。従って、超高フルエンス領域では、ドナー型欠陥は完全に不活性化するか消失しており、深い準位の欠陥の蓄積のみがもっぱら生じていると考えられる。

深い準位の欠陥が過剰に蓄積し、フェルミ準位付近の状態密度が上昇すると、バンド構造が乱されてしまうため、熱平衡状態で伝導帯側の移動度端を超える電子の数は減少する。この減少が伝導帯の電子密度と比較して十分小さければ、深い準位は伝導キャリアの再結合中心やキャリア寿命減少を引き起こす要因となるが、それ以上に深い準位が増え続けると、深い準位を占める電子の数が増えることになる。これら局在した準位に存在する電子は局在準位間を飛び移りながら電気伝導に寄与する。これをホッピング伝導と呼び、低温での a-Si:H 半導体において支配的な伝導機構である。これは、低温ではフェルミ準位を超える電子の数が少なくなり、フェルミ準位付近の局在準位にトラップされた電子の方が優勢になってくるからである。

また、水素を含まない a-Si においても、主にホッピング伝導が電気伝導を担っている。a-Si は  $10^{20}/\text{cm}^3$  程度の DB 密度を有しており、フェルミ準位付近の局在準位も同程度の濃度になっているため、バンド伝導よりもフェルミ準位付近の局在準位を介したホッピング伝導の方が支配的になっているからである。

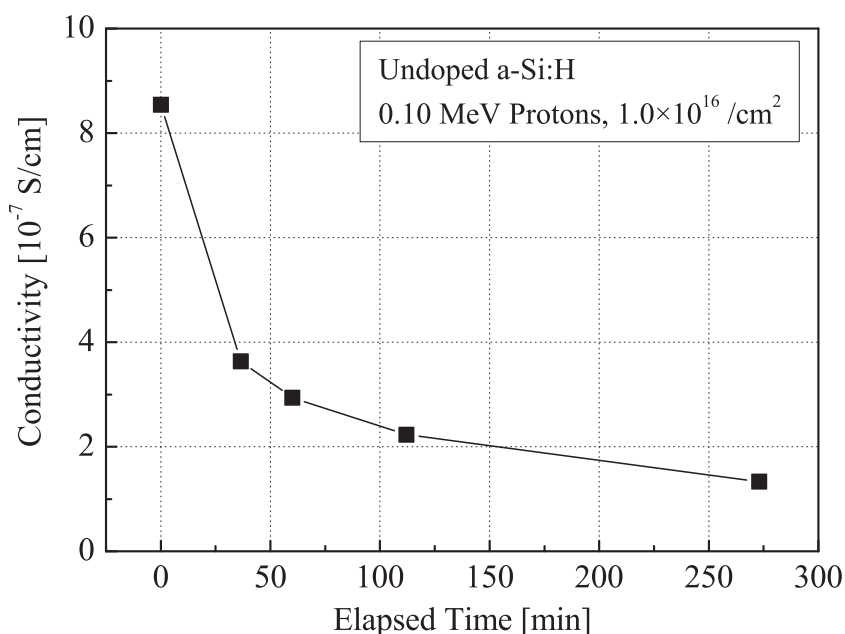


図 7.9 0.10 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  まで照射された非ドープ a-Si:H の暗伝導度の経時変化。

超高フルエンス領域までイオン照射された a-Si:H においても、そのような状況が生じているものと考えられる。従って、図 7.8 の  $10^{-4}$  dpa 付近から起こる伝導度の上昇は、DB 密度の増加によってバンド伝導がほとんど失われ、ホッピング伝導が支配的になっていくという、伝導機構の遷移を意味するものであると結論できる。実際、水素を含まない a-Si に MeV 級の Si イオンを照射すると、フルエンスの増大と共に暗伝導度が増加することが報告されており [96]、 $10^{-4}$  dpa 以降では水素添加が行われているか否かに関わらず、a-Si は同じ暗伝導度変化を示すということになる。

また、照射によって過剰に蓄積した DB は照射直後から室温で消滅するため、照射後暗伝導度は徐々に減少することになる。図 7.9 は 0.10 MeV 陽子線を  $1.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  まで照射された非ドープ a-Si:H の暗伝導度の経時変化であるが、時間経過とともに暗伝導度が減少していく様子が見てとれる。よって、超高フルエンス領域における DB の量は照射による DB の生成とその消滅のバランスによって決まる。これは、5.3.2 節（67 ページ）で述べた、低フルエンス領域でのドナー型欠陥の蓄積と消滅に関する考え方と同様である。従って、図 7.8 の  $10^{-4}$  dpa 以降において暗伝導度変化が試料やイオン種によらず一致したのは、その場測定を行ったからに他ならない。

### 7.3.2 類似研究との比較

ここで、他グループが行った類似の研究を紹介する。図 7.10 は Coffa らが行った、2.0 MeV Si イオン照射による非ドープ a-Si:H 薄膜の電気伝導度変化で、照射中にその場測定して求めたものである [95]。2.0 MeV Si イオンのフルエンスが増えるに従って、暗伝導度が単調に増加することを報告している。これは RIC というよりは暗伝導度が増大したものであると Coffa らは結論している。一方、岸本らは、17 MeV 陽子線照射によって暗伝導度が 2 桁程度上昇することを報告している（図 7.11） [57]。

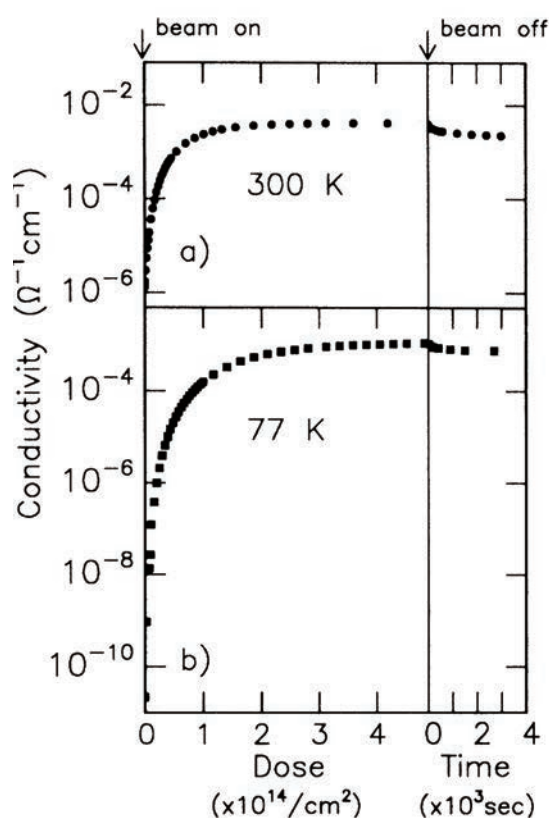


図 7.10 2.0 MeV Si イオンを非ドーブ a-Si:H に照射したときの暗伝導度変化。文献 [95] から抜粋。

非ドーブ a-Si:H の暗伝導度がイオン照射によって上昇したという両者の結果は、17 MeV 陽子線と 2.0 MeV Si イオンの照射効果の違いを考えなければ、それほど齟齬がないようにも思えるが、電子的エネルギー付与も核的エネルギー付与もまったく異なるような条件で同じ現象が起こっているのは少し無理がある。また、本論文 3~6 章で明らかにしてきた結果、すなわち、低フルエンス領域での異常上昇と高フルエンス領域での減少とは折り合いがつかない。

しかし、本章で得られた知見に基づけば、これら一連の結果を統一的にうまく説明することができる。2.8 MeV Si と 2.0 MeV Si は照射効果としてそれほど差異がないと考えられることから、図 7.3 の結果と図 7.10 を比べてみると、Coffa らは図 7.3 における  $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  以降の変化、すなわちホッピング伝導が優勢になった領域のみを観察していたということが分かる。つまり、暗伝導度がやや減少する  $1 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  までの領域は図 7.10 では全く観察できず、暗伝導度のもっぱら上昇することになる。これは、Coffa らの実験では  $1 \times 10^{11} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  と高いビームフラックスを用いており、すぐさま伝導度の上昇領域へと移ってしまって低フルエンス領域での減少が観察できなかったからである。

対して、岸本らの結果は、我々が見出した 10 MeV 陽子線照射による暗伝導度、光伝導度変化（図 3.6 参照）に酷似している。伝導度の変化は本研究の結果と比べるとそれほど劇的ではないこと、高フルエンス領域での減少が明確には見出されていないといった違いはあるが、試料作製条件や照射条件の違いなどを考えれば概ね同様の結果を示していると言えるだろう。

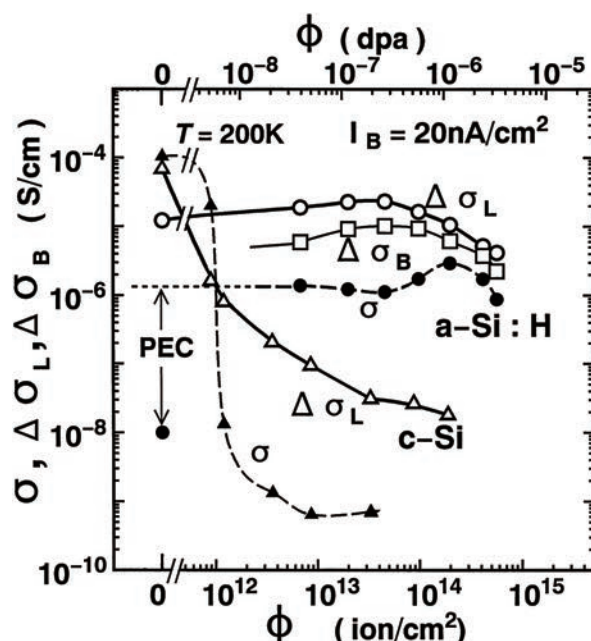


図 7.11 17 MeV 陽子線照射による非ドーパ a-Si:H の暗伝導度 (●)、光伝導度変化 (○)。文献 [57] から抜粋。

従って、図 7.11 における暗伝導度の上昇はドナー型欠陥に起因するものであり、Coffa らが見出したホッピング伝導による暗伝導度の上昇とは全く異なる現象である。おそらく、MeV 級の陽子線では照射による欠陥生成率が低いために、室温での熱回復効果に打ち勝つことができず、ホッピング伝導が支配的な状況になるまで欠陥密度を増加させられないものと思われる。

以上、他グループの研究結果を本論文で得られた結果から再検討したが、Coffa らが見出した暗伝導度の上昇と、岸本らの見出したそれは全く異なる照射効果であることを明らかにすることができた。

なお、Coffa らの実験では照射中に伝導度測定を行い、それを暗伝導度とみなしているが、これはかなり危うい仮定である。5 章で詳細に述べたとおり、照射中は非平衡キャリアや Si イオン自身の電荷の流入によるバックグラウンド電流が生じるため、暗伝導度に対して無視できるかどうかはかなり詳しく検討しなければならないが、彼らの論文からはそのような議論は見受けられなかった。

ちなみに、Coffa らが用いた非ドーパ a-Si:H の室温での暗伝導度は  $1 \times 10^{-6}$  S/cm、雨倉らの試料では  $1 \times 10^{-8}$  S/cm と、どちらもかなり高い。これは試料の膜質の問題であり、不純物 O 原子によるドナー準位が多く含まれているからであると思われるが (97 ページ、6.5.1 節参照)、このような初期暗伝導度の高い試料の場合、図 7.3 のような低フルエンス領域での伝導度の上昇を観察することはできなかったろう。



## 7.4 放射線照射による非ドーパ a-Si:H の水素結合状態変化

### 7.4.1 フーリエ赤外分光法による水素結合状態の解析

本章では  $10^{-4}$  dpa 付近で伝導機構がバンド伝導からホッピング伝導へ遷移することを明らかにしたが、半導体としてのバンド構造が崩壊しているということは、アモルファスネットワークにおいても何らかの変化が生じている可能性がある。例えば、相転移や元素組成の変化などが考えられるが、ここでは、H 濃度の変化について考察する。a-Si:H 中の H 原子は半導体特性を発現するためには不可欠な成分であり、結合状態が半導体特性に多大な影響を及ぼすことが知られている。また、水素を含まない a-Si における電気伝導機構はホッピング伝導であることから、照射によって a-Si:H 中の水素が脱離して a-Si へと変化した結果、バンド伝導が失われてホッピング伝導が優勢になったというシナリオも考えられる。

そこで、a-Si:H 中の H 原子の結合状態が放射線照射によってどのように変化するかをフーリエ赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR) によって調べた。試料は単結晶 Si 基板上に成膜した非ドーパ a-Si:H であり、成膜条件は 3.2 節 (23 ページ) で記したものと同様である。

### 7.4.2 赤外吸収スペクトルからの H 濃度の算出

a-Si:H 中の H 原子は Si と結合したものと遊離したものがあるが、ほとんどは前者であるため [97]、後者についてはここでは無視する。Si と H の結合状態には、ひとつの Si に対し H がひとつ結合している Si-H と、複数個結合している Si-H<sub>2</sub> や Si-H<sub>3</sub>、クラスター化した (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> などがあり、これらは伸縮モードの赤外吸収スペクトルから区別して検出することができる。また、スペクトルの強度からそれぞれの濃度を算出することも可能である [98]。表 7.3 に、各結合状態の振動モードと吸収する赤外光の波数を示す。

図 7.12 は、非ドーパ a-Si:H (Si 基板) の FTIR スペクトルである。630 /cm 付近のピークが横揺れモード (Rocking Mode) による吸収、2000 /cm 付近のピークが伸縮モード (Stretching Mode) による吸収である。伸縮モードのピークは 2000 /cm を中心とする Si-H 結合によるものと、2090 /cm 付近を中心とする Si-H<sub>2</sub> 結合などによるものに分離することができ、スペクトルの分離にはガウス関数を用いる。なお、1350~1850 /cm および 2350 /cm 付近にみられる多数のピークは、試料表面に吸着した分子 (水や炭化水素など) に起因するスペクトルであり、a-Si:H に起因するものではない。

赤外吸収スペクトルの積分強度から結合 H 濃度  $C_H$  [/cm<sup>3</sup>] を定量するためには、両者が比例関係に

表 7.3 各結合状態の振動モードに対する吸収赤外光の波数 [/cm]。Si-H<sub>3</sub> は他の結合状態に比べて十分に少ないため省略した。

振動モード	伸縮	変角	変角はさみ	横揺れ	縦揺れ
Si-H	2000	630	-	-	-
Si-H <sub>2</sub>	2090	-	880	630	-
(Si-H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2090~2100	-	890	630	845



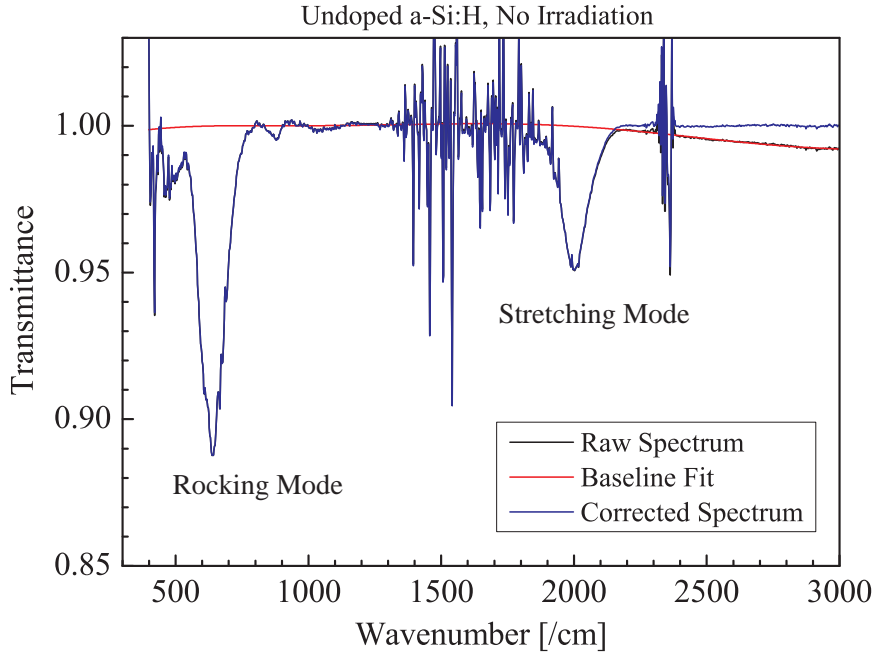


図 7.12 非ドーブ a-Si:H の赤外吸収スペクトル。縦軸は透過率を表わす。黒線：補正前データ、赤線：ベースライン、青線：ベースライン補正後データ。

あると仮定する必要がある。すると、以下の式が得られる。

$$C_H = A \times \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (7.4)$$

ここで、 $\omega$  は波数 [1/cm]、 $\alpha$  は吸収係数 [1/cm] である。 $A$  は比例係数であり、これは水素の絶対量と赤外吸収強度を比較して求められる。水素の絶対量測定には、 $^{15}\text{N}$  イオンビームを用いた共鳴核反応 (Nuclear Resonance Analysis: NRA) を用いることが多く、 $^1\text{H} + ^{15}\text{N} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He} + \gamma$  によって生じる 4.43 MeV の  $\gamma$  線を検出することで水素の絶対量を求めることができる。今回は、ERDA 測定の結果から算出した H 濃度から比例係数  $A$  を求めた。その結果、Si-H の伸縮モード (2000 1/cm) に対し  $6.79 \times 10^{19}$  /cm<sup>2</sup>、Si-H<sub>2</sub> の伸縮モード (2090 1/cm) に対して  $1.95 \times 10^{20}$  /cm<sup>2</sup> であった。これは過去に報告されている比例係数と概ね一致した [99]。

吸収係数  $\alpha$  の算出には BCC 法を用いた [100]。まず、基板表面と裏面の多重反射を考慮し、a-Si:H 膜と Si 基板界面の反射を無視して、両者の屈折率が等しいと仮定する。すると、吸収係数  $\alpha$  は、

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \left\{ \ln(XR) - \ln(\sqrt{1 + X^2} - 1) \right\} \quad (7.5)$$

$$X = \frac{2R}{(1 - R^2)T} \quad (7.6)$$

となる。ここで、 $R$  : Si の反射率、 $d$  : 膜厚、 $T$  : a-Si:H 薄膜の正味の透過率で、 $T = T_1/(T_2 \times T_b)$  より求められる。 $T_1$  : 試料の透過率、 $T_2$  : 基板 Si の透過率、 $T_b$  : ベースライン補正である。ベースラ

イン補正には 4 次関数と三角関数の和を用いた。 $R = 0.30$  (Si 基板での多重反射を考慮した透過率  $T_0 = 0.54 = (1 - R)/(1 + R)$  から求められる) を用いると、

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \left\{ \ln(0.196T) - \ln(\sqrt{1 + 0.43T^2} - 1) \right\} \quad (7.7)$$

となる。しかし、この式では波数の比較的小さい領域でズレが大きくなる。以下のように補正を行うとよい一致が得られることが分かっている [101]。上記の  $\alpha(\omega)$  を  $\alpha_{\text{BCC}}$  と書き換えて、

$$\alpha(\omega) = \begin{cases} \alpha_{\text{BCC}} / (1.72 - 12\omega d) & \omega d < 0.06 \\ \alpha_{\text{BCC}} & \omega d \geq 0.06 \end{cases} \quad (7.8)$$

とする。

### 7.4.3 0.20 MeV H<sub>2</sub> イオン照射による水素結合状態の変化

2000~2100 /cm に現れる伸縮モードスペクトルの積分強度から求めた、0.20 MeV H<sub>2</sub> イオン照射による非ドープ a-Si:H の Si-H 結合 H 濃度と Si-H<sub>2</sub> 結合 H 濃度の変化を図 7.13 に示す。0.20 MeV H<sub>2</sub> イオンは、実質的に 0.10 MeV 陽子線 2 個分に相当し、両者の照射効果はほとんど同じものと考えられる。従って、図 7.13 の横軸は照射された H 原子数でスケールしてある。

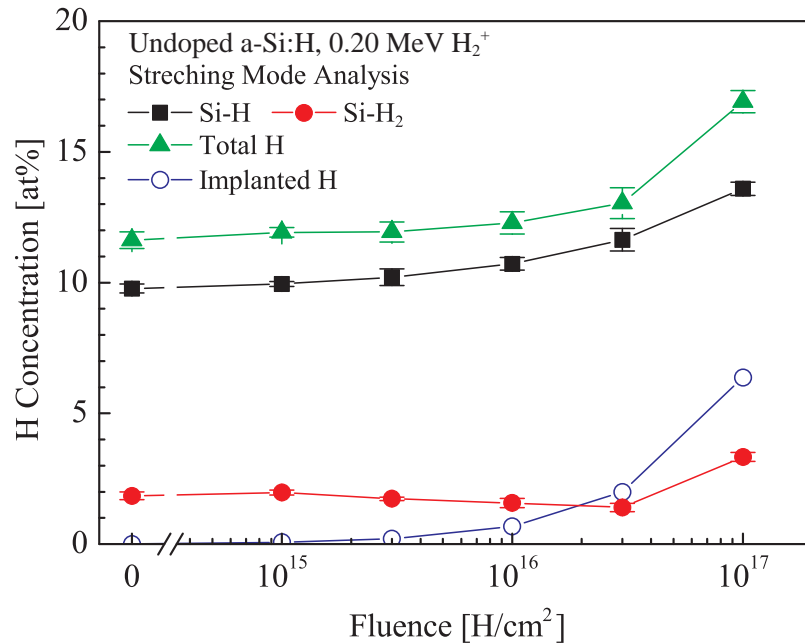


図 7.13 0.20 MeV H<sub>2</sub> イオン照射による非ドープ a-Si:H の Si-H 結合 H 濃度 (■) と Si-H<sub>2</sub> 結合 H 濃度 (●)、全 H 濃度 (▲) の変化。2000~2100 /cm に現れる伸縮モードの吸収ピークから求めた。エラーバーは同じ試料を数回測定することで得た。横軸は照射された H<sub>2</sub> イオンの数ではなく、H 原子数でスケールされていることに注意。a-Si:H 中の Si 原子数密度  $4.9 \times 10^{22}$  /cm<sup>3</sup> を用いて H 濃度を at% で示したのが縦軸である。なお、注入された H 量を膜中に存在するとして換算した値を○で記してある。

0.20 MeV  $H_2$  イオンは Si 基板中に注入されるため、フルエンスが高くなると注入された H 原子自身による Si-H 結合、Si- $H_2$  結合のスペクトルが生じる。注入された H 原子のほとんどは a-Si:H 膜中には存在しないが、これがすべて a-Si:H 膜中に含まれるものとして注入された H 濃度を便宜的に求めたものが図中の青丸 (○) であり、全 H 濃度 (▲) の変化と良い一致を示していることから、 $1.0 \times 10^{16} \text{ H/cm}^2$  から全 H 濃度が増えたのは、注入された H 原子自身に起因するものであることが分かる。注目すべき点は、Si-H 結合 H 濃度はフルエンスの増大とともに単調に増えるのに対し、Si- $H_2$  結合 H 濃度は  $3.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  から  $3.0 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  までやや減少した (1.8 → 1.4 %) のちに  $1.0 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  で増加した、というところである。これは、照射によるミキシング効果によって、主にクラスター化していた  $(\text{Si-}H_2)_n$  などが孤立化して Si-H 結合へと変化しているからであると考えられる。

図 7.13 の結果を図 7.3 と比較すると、ホッピング伝導による暗伝導度の上昇は  $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  から起こるが、その範囲では赤外吸収スペクトルに差異が生じるほど水素の結合状態に変化は生じていないことが分かる。光伝導が失われる  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  以降でようやく Si- $H_2$  結合 H 濃度が減少し始める。また、一連の照射を通して、水素が試料から放出されて H 濃度が減少するような現象は観察されなかった。これは ERDA 測定によっても確かめられている。

以上のことから、バンド伝導からホッピング伝導へと遷移する際に、Si- $H_2$  結合 H 濃度（あるいはクラスター化した  $(\text{Si-}H_2)_n$ ）の若干の減少を除けば、a-Si:H 内で結合 H 濃度の変化はほとんど起こっておらず、DB がもっぱら蓄積していることに起因して電子輸送機構の遷移が生じていると考えられる。ただし、クラスター化していた部分がミキシング効果によって水素を失うと、ボイドに近い DB が密集したような領域が形成される可能性があり、これは 4.5 節 (57 ページ) で示したような熱処理によって回復できないイオン照射特有の安定な欠陥構造ではないかと想像される。

## 7.5 まとめ

本章では、a-Si:H の自己イオン照射に伴う伝導度変化について、イオン種、エネルギー、フルエンスについて幅広く調べ、統一的に理解できるモデルの構築を行った。0.10 MeV 陽子線照射、2.8 MeV Si イオン照射の結果から、 $10^{-4} \text{ dpa}$  以上の超高フルエンス領域では、光伝導は消失し、暗伝導度のみ上昇することが明らかになった。これは DB の過剰な蓄積によって電子輸送機構がバンド伝導からホッピング伝導へ遷移していることを意味している。また、水素を含まない a-Si の暗伝導度変化と酷似しており、超高フルエンス領域では水素添加の有無に関わらず同じ照射効果を示すということを示唆している。また、他研究グループによる類似の研究を紹介し、本章の結果を踏まえれば、これら全ての研究結果を統一的に矛盾なく解釈できることを明らかにした。

図 7.14 に、放射線照射による非ドープ a-Si:H の暗伝導度、光伝導度変化を模式的に示した。10 MeV 陽子線や高エネルギー電子線のような  $S_n/S_e$  比の小さい放射線では、(A) の領域の変化のみが観察されて (B) 以降は現れず、図中の細線のような挙動を示す。2.8 MeV Si イオンのような  $S_n/S_e$  比の大きい放射線ではむしろ (A) は観察されず、(B)→(C) の変化のみが現れる。両者の中間にあたるような放射線、例えば 0.10 MeV 陽子線では、(A)→(B)→(C) という一連の変化が見出される。

このように、a-Si:H の伝導度に対する照射効果の全体像を把握できたこと、特に図 7.3 のような、0.10 MeV 陽子線照射において低フルエンス領域での若干の暗伝導度の上昇から高フルエンス領域での減少、

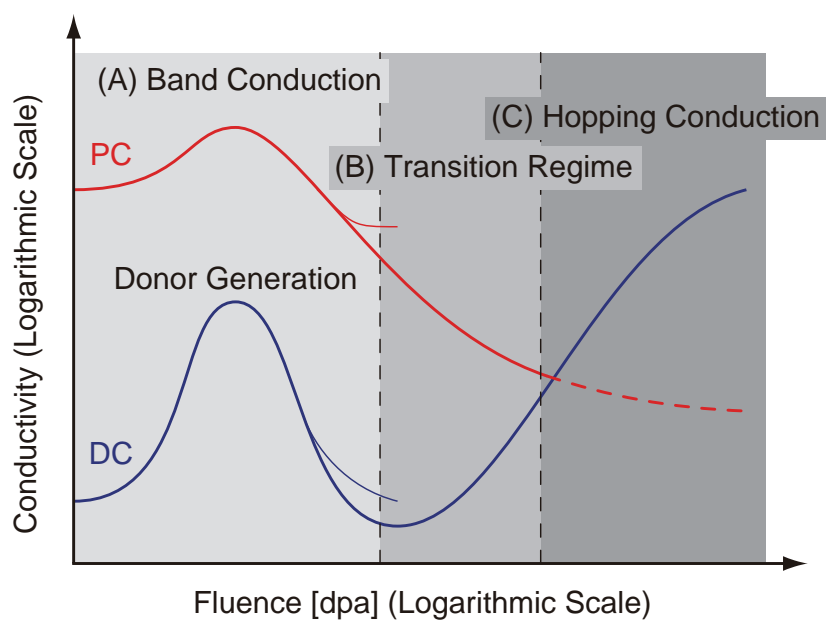


図 7.14 放射線照射による非ドープ  $\alpha$ -Si:H の暗伝導度、光伝導度変化。

そして超高フルエンス領域での再上昇という複雑な変化を観察できたのは、その場測定を構築したことに加えて、イオンビームの高い安定性と制御性を備えた加速器によって広いフルエンスの範囲で詳細に伝導度を調べることができたからである。



## 第 8 章

# 総括

### 8.1 本研究で構築したその場測定系

本研究では、3 つのその場測定系を構築し、a-Si:H の暗伝導度、光伝導度、放射線誘起電気伝導度、ゼーベック係数やキャリア濃度が放射線照射によってどのように変化するかを、放射線種（イオン、電子）、エネルギー、フルエンスといった様々なパラメータを振りながら詳細に観察し、半導体特性に関する放射線照射効果の全体像を明らかにした。

構築したその場測定系とその特徴は以下のとおりである。

- その場暗伝導度、光伝導度測定装置
  - － 様々な粒子線（電子線、陽子線、重イオン）を照射された直後の暗伝導度や光伝導度が測定可能であり、試料温度を変化させて温度特性を調べることも可能である。
- 放射線誘起電気伝導測定装置
  - － 放射線誘起電気伝導度の実時間変化を観察でき、光照射と合わせることで試料のキャリア励起条件を変更することができる。また、光のみを照射すれば、光照射挙動を観察することもでき、照射前後での光照射挙動を比較することができる。
- その場熱起電力測定装置
  - － 様々な粒子線（電子線、陽子線、重イオン）を照射した直後の熱起電力（ゼーベック係数）が測定可能である。温度変化と生じた電位差の相関から、それが真にゼーベック効果に起因しているものかどうかを判別することができ、また、試料の電気伝導度が低くても、ノイズを熱起電力と峻別してやることで正味の熱起電力を見出せる。

### 8.2 本研究で明らかになったこと

#### 8.2.1 暗伝導度、光伝導度に対する放射線照射効果

10 MeV 陽子線のような高エネルギー陽子線を照射すると、非ドープ a-Si:H の暗伝導度と光伝導度はフルエンスの増加と共に急激に上昇してからその後減少するという非単調な変化を示した。室温で更に

照射を続けると、暗伝導度、光伝導度の減少は飽和する傾向を示した。低フルエンス領域 ( $10^{-8} \sim 10^{-7}$  dpa 付近) で観察される「伝導度の異常上昇」は照射後時間経過と共に徐々に減衰していくこと、300 K 以上で急激に緩和するような熱的に不安定なものであることも明らかになった。このような伝導度の異常上昇は n 型 a-Si:H においても同様に見られたが、p 型 a-Si:H においては観察されず、単調に減少するのみであった。

陽子線のエネルギーを 10 MeV より低くし、3.0 MeV、1.0 MeV、0.10 MeV と同様の実験を行ったところ、低フルエンス領域ではやはり暗伝導度、光伝導度の異常上昇が観察され、高フルエンス領域 ( $10^{-6}$  dpa 以降) では減少した。伝導度の異常上昇は、陽子線のエネルギーが高いほど顕著に現れ、ピークを迎えるフルエンスも高くなることが分かった。同様の現象が高エネルギー電子線照射によっても現れたこと、また、いくつかの文献で電子線や  $\gamma$  線による類似の現象が観察されていることから、この伝導度の異常上昇は本研究で実施した実験条件において見出される特殊な現象ではなく、至極普遍的な現象であることが分かった。そしてこの伝導度の異常上昇は、その場熱起電力測定の結果から、一時的なドナー型欠陥の生成によって引き起こされていることが明らかになった。このドナー型欠陥の生成には、放射線の電子励起効果が関与していると考えられる。

しかし、2.8 MeV Si イオン照射では伝導度の異常上昇は観察されず、暗伝導度、光伝導度ともに減少した。その後、更に照射を続けると暗伝導度のみが増加に転じ、光伝導度は測定可能限界を下回った。また、0.10 MeV 陽子線照射の場合でも、照射をずっと継続して伝導度を測定していくと、 $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  以降では同様に暗伝導度の上昇、光伝導の消失が現れた。これは、照射欠陥である DB の蓄積によってフェルミ準位付近の状態密度が過剰に増加した結果バンド伝導が失われ、その代わりにフェルミ準位付近の局在準位を介したホッピング伝導が支配的になったからであると考えられる。このような変化は、水素を含まない a-Si のイオン照射による暗伝導度変化と酷似しており、水素添加の有無に関わらず同じ照射効果を示すことが明らかになった。 $10^{-4}$  dpa を超えるフルエンス領域では水素添加による欠陥密度の低減はもはや機能しておらず、半導体特性はほとんど失われてしまっていると言える。

また、この DB の蓄積に関しては、電子励起効果によっても生じているが、主にははじき出し損傷効果によって引き起こされていると考えられる。はじき出し損傷効果が欠陥を蓄積させるという点は、一般的な結晶半導体における解釈と同様である。

本論文では他の研究グループによるいくつかの類似した研究報告を紹介したが、本研究で得られた一連の知見は、一見異なる見解を示しているような彼らの研究結果を包括した上で、総合的な照射効果の理解を与えることに成功している。これは、試料の初期特性だけでなく、粒子線の種類やエネルギーを変え、そして極めて広いフルエンスの範囲で照射効果を連続的に調べたからであり、本研究の特色が活かされた結果である。

以上に加え、放射線照射後の試料の熱処理による暗伝導度と光伝導度の変化を調べ、条件にもよるがどちらも完全には回復しないことを明らかにした。これは、SW 効果によって生じる可逆的な欠陥とは異なる構造の欠陥が放射線照射によって生じていることを示唆しており、照射効果と SW 効果は全く異なるものであることを明らかにした。

### 8.2.2 放射線誘起電気伝導

10 MeV 陽子線中の非ドーブ、n 型、p 型 a-Si:H における放射線誘起電気伝導度 (RIC) 変化や光感度変化について詳細に調べ、RIC の機構を明らかにした。

非ドーブ a-Si:H に 10 MeV 陽子線を照射すると、照射中の伝導度ははじめ劇的に上昇するが、その後減少した。減少率は徐々に緩やかになり、飽和する傾向を見せた。照射中での伝導度の異常上昇は n 型 a-Si:H においても同様に観察されたが、p 型 a-Si:H における照射中の伝導度はむしろ暗伝導度よりも低くなった。これらは、照射によってドナー型欠陥が生成することに起因している。

高エネルギー陽子線照射下にある a-Si:H の電気伝導度は、ドナー型欠陥による暗伝導度と一般的な RIC の和によって表される。前者は低フルエンス領域 ( $10^{-8} \sim 10^{-7}$  dpa 付近) で支配的であるが、フルエンスの増大とともに減少していき、やがて後者が支配的になる。しかし、RIC はキャリア寿命の減少と相関があるため、陽子線照射によって RIC も徐々に減少する。陽子線照射に伴うドナー型欠陥の生成は高エネルギー陽子線の主要なエネルギー付与過程である電子励起効果に起因するため、低フルエンス領域でドナー型欠陥の生成量は飽和する。一方、はじき出し損傷効果に起因する DB の生成がドナー型欠陥の消失ないしは補償効果、そして RIC の減少に関与するが、これは核的なエネルギー付与過程に支配されるため、低フルエンス領域ではこの影響は大きくない。フルエンスの増大とともに徐々に DB の蓄積が進み、高フルエンス領域で影響が大きくなる。

従って、高フルエンス領域 ( $10^{-6}$  dpa 以降) では一般的な半導体に見られる RIC と同じ現象が起こっており、いくつかの高エネルギーイオンによる電子的エネルギー付与密度 (非平衡キャリア生成率) と伝導度 (RIC) の相関を調べることでこの事実を明らかにした。RIC は非平衡キャリア生成率に対して比例しており、非平衡キャリアの再結合過程は欠陥準位を介した間接再結合が支配的であることが明らかになった。

また、陽子線照射後の非ドーブまたは n 型 a-Si:H の光照射挙動を調べ、照射による光照射挙動の変化を定性的に明らかにした。

### 8.2.3 ゼーベック係数に対する放射線照射効果

非ドーブ、n 型 a-Si:H の陽子線照射に伴うゼーベック係数の変化を調べ、伝導度の異常上昇が起こる領域 ( $10^{-8} \sim 10^{-7}$  dpa 付近) で非ドーブ a-Si:H は負のゼーベック効果を示したことから、n 型に変化していることが明らかになった。これは、ドナー型欠陥が一時的に生成していることを意味しているが、暗伝導度と光伝導度が減少する高フルエンス領域 ( $10^{-6}$  dpa 付近) では再びドナー型欠陥が消失することも明らかになった。そして、光伝導が失われて暗伝導度が上昇する超高フルエンス領域 ( $10^{-4}$  dpa 以降) でもやはりゼーベック効果は示さず、これはホッピング伝導によって暗伝導度が増加していることの証拠のひとつとなった。

本実験のために構築したその場熱起電力測定装置は、a-Si:H 半導体に限らず、あらゆる半導体や絶縁体、熱電材料の照射効果を調べることができる。a-Si:H は一般的な半導体よりも特性評価が難しいことから、本装置は他の材料の熱起電力 (ゼーベック係数) を精度よく測定することが可能であると考えられ



る。特に、照射直後の過渡的な変化を見出すことができるため、放射線環境下で使用する熱電材料の照射効果研究や、イオン照射を用いた熱電材料の改質（熱電性能の向上や機能性付与など）を目指した研究へ応用できることを強調しておきたい。

## 参考文献

- [1] J. J. Velthuis, M. Mathes, H. Kagan, M. Cristinziani, L. Reuen, S. Smith, W. Trischuk, and N. Vermes, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 591 (2008) 221-223.
- [2] J. Granta, R. Batesa, W. Cunninghama, A. Bluea, J. Melonea, F. McEwana, J. Vaitkusb, E. Gaubasb, and V. O'Shea, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 576 (2007) 60-65.
- [3] S. Albergoa, M. Chiorbolia, C. Civininib, R. D'Alessandroa, A. Macchiolob, C. Marchettinib, M. Meschinib, R. Potenzaa, A. Rovellib, and A. Tricomia, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 583 (2007) 27-32.
- [4] K. Obara, S. Kakudate, K. Oka, H. Taguchi, A. Ito, K. Koizumi, K. Shibamura, T. Yagi, Y. Morita, T. Kanazawa, and E. Tada: High  $\gamma$ -Rays Irradiation Tests of Critical Components for ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) In-Vessel Remote Handling System., JAERI-Tech 99-003 (1999).
- [5] 石野 栞 著：原子力工学シリーズ 8 照射損傷、東京大学出版会、1979 年
- [6] 松田 純夫、放射線と産業 66 (1995) 25-30.
- [7] N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono, and C. G. Lee, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 1908-1913.
- [8] J. R. Srour, J. W. Palko, D. H. Lo, S. H. Liu, R. L. Mueller, and J. C. Nocerino, IEEE Trans. Nucl. Sci. 56 (2009) 3300-3306.
- [9] K. Shimazaki, M. Imaizumi, T. Ohshima, H. Itoh, and K. Kibe, Proceedings of 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4), Waikoloa HI, USA, May 7-12 (2006) pp. 1797-1800.
- [10] N. Wyrsh, C. Miazza, S. Dunand, C. Ballif, A. Shah, M. Despeisse, D. Moraes, F. Powolny, and P. Jarron, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 1797-1800.
- [11] P. J. Sellin and J. Vaitkus, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 557 (2006) 479-489.
- [12] A. Holmes-Siedle and L. Adams: Handbook of Radiation Effects Second Edition, Oxford University Press, Oxford (2007).
- [13] R. Velazco, P. Fouillat, and R. Reis: Radiation Effects on Embedded Systems, Springer, Dordrecht (2007).
- [14] 日本材料科学会 編：先端材料シリーズ 照射効果と材料、裳華房、1994 年
- [15] 例えば、藤本 文範、小牧 研一郎 著：イオンビーム工学 イオン・固体相互作用編、内田老鶴圃、1995 年

- [16] 生駒 俊明、長谷川 文夫 監修：半導体材料の欠陥評価技術 GaAs 基板評価・Si MOS 界面評価、サイエンスフォーラム、1985 年
- [17] 清水 立生 編著：アドバンストエレクトロニクスシリーズ I-2 アモルファス半導体、培風館、1994 年
- [18] 日本材料学会 編：先端材料シリーズ 電気伝導の基礎と材料、裳華房、1991 年
- [19] W. E. Spear and P. G. LeComber, Solid State Commun. 17 (1975) 1193-1196.
- [20] D. L. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 292-294.
- [21] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai, Phys. Rev. B 32 (1985) 23-47.
- [22] H. Yokomichi, M. Kumeda, and T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L569-L571.
- [23] R. H. Bube and D. Redfield, J. Appl. Phys. 71 (1992) 5246-5247.
- [24] D. Redfield and R. H. Bube, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1037-1309.
- [25] R. A. Street and K. Winer, Phys. Rev. B 40 (1989) 6236-6249.
- [26] H. M. Branz, Phys. Rev. B 59 (1999) 5498-5512.
- [27] K. Winer, Phys. Rev. B (1990) 12150-12161.
- [28] R. Biswas and B. C. Pan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 78 (2003) 447-467.
- [29] R. V. Navkhandewala, K. L. Narasimhan, and S. Guha, Phys. Rev. B 24 (1981) 7443-7446.
- [30] W. Bronner, M. Mehring, and R. Brüggemann, Phys. Rev. B 65 (2002) 165212 1-6.
- [31] P. Danesh, B. Pantchev, I. Savatinova, E. Liarokapis, S. Kaschieva, and A. G. Belov, Vacuum 69 (2003) 79-82.
- [32] O. Astakhov, F. Finger, R. Carius, A. Lambertz, Y. Petrusenko, V. Borysenko, and D. Barankov, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 1020-1023.
- [33] N. M. Liao, W. Li, Y. D. Jiang, Z. M. Wu, S. B. Li, Z. Liu, Z. Li, X. Jin, and Y. X. Chen, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 205412 1-5.
- [34] P. Danesh, B. Pantchev, and E. Vlaikova, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 239 (2005) 370-374.
- [35] E. Morgado, R. Schwarz, T. Braz, C. Casteleiro, A. Maçarico, M. Vieira, and E. Alves, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 1071-1074.
- [36] 例えば、H. Stitzl, G. Krötz, and G. Müller, Appl. Phys. A 53 (1991) 235-240.
- [37] H. Amekura, N. Kishimoto, K. Kono, and A. Kondo, J. Non-Cryst. Solids 266-269 (2000) 444-449.
- [38] S. Gangopadhyay, B. Schröder, and J Geiger, Philos. Mag. B 56 (1987) 321-333.
- [39] A. Scholz and B. Schröder, J. Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 259-262.
- [40] A. Yelon, H. Fritzsche, and H. Branz, J. Non-Cryst. Solids 266-269 (2000) 437-443.
- [41] S. Sato, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo, Proceedings of IEEE 37th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-37), Seattle WA, USA, Jun. 19-24 (2011) *in Press*.
- [42] C. Nebel, M. Rother, M. Stutzmann, C. Summonte, and M. Heintze, Philos. Mag. Lett. 74 (1996) 455-463.
- [43] J. Dresner, J. Non-Cryst. Solids 58 (1983) 353-357.

- 
- [44] P. G. Lecomber, D. I. Jones, and W. E. Spear, *Philos. Mag.* 35 (1977) 1173-1187.
  - [45] F. Goesmann and D. I. Jones, *Philos. Mag. B* 69 (1994) 159-167.
  - [46] W. E. Spear and P. G. Lecomber, *Philos. Mag. B* 52 (1985) 247-260.
  - [47] W. E. Spear, H. L. Steemers, P. G. Lecomber, and R. A. Gibson, *Philos. Mag. B* 50 (1984) L33-L40.
  - [48] 詳細は例えば、浜川 圭弘、桑野 幸徳 共編：アドバンスドエレクトロニクスシリーズ I-3 太陽エネルギー工学 太陽電池、培風館、1994 年などを参照のこと。
  - [49] P. M. Mooney, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) R1-R26.
  - [50] M. D. McCluskey, N. M. Johnson, C. G. Van de Walle, D. P. Bour, M. Kneissl, and W. Walukiewicz, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4008-4011.
  - [51] C. Main, R. Russel, J. Berkin, and J. M. Marshall, *Philos. Mag. Lett.* 55 (1987) 189-195.
  - [52] R. A. Street, D. K. Biegelsen, and J. C. Knights, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 969-984.
  - [53] A. J. Hamed, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 5585-5601.
  - [54] 日本化学会 編：化学総説 No. 37 機能性セラミックスの設計、学会出版センター、1982 年
  - [55] 上松 敬、花屋 博秋、小嶋 拓治、*RADIOISOTOPES* 57 (2008) 87-98.
  - [56] <http://www.taka.jaea.go.jp/>
  - [57] N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono, and C. G. Lee, *J. Non-Cryst. Solids* 227-230 (1998) 238-242.
  - [58] J. -H. Zhou and S. R. Elliott, *Philos. Mag. B* 66 (1992) 801-817.
  - [59] 石原 宏 著：半導体デバイス工学、コロナ社、1990 年
  - [60] J. J. Loferski and P. Rappaport, *Phys. Rev.* 111 (1958) 432-439.
  - [61] A. Khan, M. Yamaguchi, J. C. Bourgoin, and T. Takamoto, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2391-2397.
  - [62] S. Sato, T. Ohshima, and M. Imaizumi, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 044504.
  - [63] S. Sato, H. Miyamoto, M. Imaizumi, K. Shimazaki, C. Morioka, K. Kawano, and T. Ohshima, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 768-773.
  - [64] M. Levalois, J. P. Girard, G. Allais, A. Hairie, M. N. Metzner, and E. Paumier, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 63 (1992) 25-29.
  - [65] M. Levalois, P. Bogdanski, and M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 63 (1992) 14-20.
  - [66] H. Matsuura, H. Iwata, S. Kagamihara, R. Ishihara, M. Komeda, H. Imai, M. Kikuta, Y. Inoue, T. Hisamatsu, S. Kawakita, T. Ohshima, and H. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 2648-2655.
  - [67] H. Amekura, N. Kishimoto, and K. Kono, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 45 (1998) 1508-1513.
  - [68] D. A. Anderson and W. E. Spear, *Philos. Mag.* 36 (1977) 695-712.
  - [69] F. Diehl, W. Herbst, S. Bauer, B. Schröder, and H. Oechsner, *J. Non-Cryst. Solids* 198-200 (1996) 436-440.
  - [70] S. Baccaro, G. De Cesare, G. Maiello, G. Masini, M. Montecchi, M. Petti, and A. Ferrari,

- Sensors and Actuators B 31 (1996) 107-109.
- [71] S. R. Messenger, G. P. Summers, E. A. Burke, R. J. Walters, and M. A. Xapsos, Prog. Photovoltaics 9 (2001) 103-121.
- [72] G. P. Summers, E. A. Burke, P. Shapiro, S. R. Messenger, and R. J. Walters, IEEE Trans. Nucl. Sci. 40 (1993) 1372-1379.
- [73] R. S. Averback, J. Nucl. Mater. 108&109 (1982) 33-45.
- [74] C. Signorini, S. Taylor, A. Caon, C. Baur, E. Fernandez, and L. Gerlach, Proceedings of IEEE 34th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-34), Philadelphia PA, USA, Jun. 7-12 (2009) pp. 001672-001677.
- [75] <http://www.srim.org/>
- [76] 雨倉 宏氏（現 物質・材料研究機構）との私信より。
- [77] A. Rose, Phys. Rev. 97 (1955) 322-333.
- [78] W. Shockley and W. T. Read Jr., Phys. Rev. 87 (1952) 835-842.
- [79] K. Takeda, H. Hikita, A. Kondo, A. Ganjoo, K. Shimakawa, and K. Morigaki, J. Non-Cryst. Solids 227-230 (1998) 311-315.
- [80] D. K. Schroder: Semiconductor Material and Device Characterization Third Edition, Wiley-IEEE Press, New Jersey (2006).
- [81] T. Kanayama, Y. Takeuchi, Y. Sugiyama, and M. Tacano, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1402-1404.
- [82] I. Crupi, S. Mirabella, D. D'Angelo, S. Gibilisco, A. Grasso, S. Di Marco, F. Simone, and A. Terrasi, J. Appl. Phys. 107 (2010) 043503.
- [83] B. Y. Tong and J. Du, J. Non-Cryst. Solids 164-166 (1993) 453-456.
- [84] W. E. Spear, G. Willeke, P. G. Lecomber, and A. G. Fitzgerald, J. Phys. 42 (1981) 257-260.
- [85] S. M. Sze 著：半導体デバイス 基礎理論とプロセス技術 第2版 (Semiconductor Devices Physics and Technology, 2nd Edition)、産業図書、2004年（第10章）
- [86] H. Okamoto and Y. Hamakawa, Solid State Commun. 24 (1977) 23-27.
- [87] D. Adler, Solar Cells 9 (1983) 133-148.
- [88] N. Kishimoto, H. Amekura, K. Kono, and T. Saito, J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 1244-1248.
- [89] M. Imaizumi, S. J. Taylor, M. Yamaguchi, T. Ito, T. Hisamatsu, and S. Matsuda, J. Appl. Phys. 85 (1999) 1916-1920.
- [90] 雨倉 宏：Si系光検出材料の耐放射線性に関する研究、筑波大学大学院 工学研究科 博士学位論文、1999年
- [91] [http://www.taka.jaea.go.jp/tiara/index\\_j.htm](http://www.taka.jaea.go.jp/tiara/index_j.htm)
- [92] L. W. Hobbs, F. W. Clinard, Jr., S. J. Zinkle, and R. C. Ewing, J. Nucl. Mater. 216 (1994) 291-321.
- [93] S. J. Zinkle and E. R. Hodgson, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 58-66.
- [94] G. P. Pells, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 67-76.
- [95] S. Coffa, F. Priolo, and A. Battaglia, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3756-3759.

- [96] S. Coffa, F. Priolo, J. M. Poate, and S. H. Glarum, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 80&81 (1993) 603-606.
- [97] J. B. Boyce and M. Stutzmann, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 562-565.
- [98] H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, and S. Kalbitzer, Phys. Stat. Sol. (b) 100 (1980) 43-56.
- [99] G. Amato, G. Della Mea, F. Fizzotti, C. Manfredotti, R. Marchisio, and A. Paccagnella, Phys. Rev. B 43 (1991) 6627-6632.
- [100] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B 16 (1977) 3556-3571.
- [101] N. Maley, Phys. Rev. B 46 (1992) 2078-2085.



## 謝辞

本論文の主査を引き受けて下さった京都大学 伊藤 秋男教授からは、学生時代から今日に至るまでの長きにわたり、研究に関する様々なご指導とご鞭撻を頂きました。心より拝謝申し上げます。また、副査を引き受けて下さった同大学 高木 郁二教授、土田 秀次准教授、学力諮問委員を引き受けて下さった神野 郁夫教授、柴田 裕実准教授に深く感謝の意を表します。

本論文をまとめる機会を与えて頂いた日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 半導体耐放射線性研究グループ 大島 武リーダーの御厚恩に感謝いたします。同グループのメンバーとして本研究を支援して下さいました森下 憲雄氏、平尾 敏雄氏、阿部 浩之氏、Brett Johnson 氏、小野田 忍氏、牧野 高紘氏、岩本 直也氏（電気通信大学）、出来 真斗氏（徳島大学）に対しても厚く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、試料の作製に全面的に協力して下さいました産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 齋 均氏と近藤 道雄センター長に厚く感謝申し上げます。また、長らく宇宙用太陽電池に関する共同研究を続けている宇宙航空研究開発機構 今泉 充氏、島崎 一紀氏からは、たくさんのご指導とご支援を頂きました。ここに深く感謝いたします。そして、「まずは光伝導度から調べてみてはどうですか？」と研究の方向性を示して下さいました岐阜大学 藤原 裕之教授（当時、産業技術総合研究所）に感謝申し上げます。また、a-Si:H の照射効果の先達である物質・材料研究機構 雨倉 宏氏との議論からはいくつかの重要な示唆を得ることが出来ました。雨倉氏にも感謝いたします。

電子線やイオン照射の実験に際しては、原子力機構 高崎量子応用研究所 放射線高度利用施設部の皆様に大変お世話になりました。本研究の成果は、施設部の皆様によって作られた高品質なビームなくしては得られませんでした。ここに厚く御礼申し上げます。

この他、本研究を進めるにあたって、様々な形でご協力頂いた多くの方々に感謝いたします。

ありがとうございました。





# 成果一覧

## 本論文の代表的な成果

- 3 章 “Proton-Induced Photoconductivity Increment and the Thermal Stability of a-Si:H Thin Film”  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2114-2119.
- 4 章 “Temporal Electric Conductivity Variations of Hydrogenated Amorphous Silicon due to High Energy Protons”  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Journal of Non-Crystalline Solids, *in Press*.
- 5 章 “Anomalous Enhancement in Radiation Induced Conductivity of Hydrogenated Amorphous Silicon Semiconductors”  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, *submitted to*.
- 6 章 “Temporal Donor Generation in Undoped Hydrogenated Amorphous Silicon Induced by Swift Proton Bombardment”  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Applied Physics Express 4 (2011) 061401.

## その他関連する成果

1. “Electron and Proton Irradiation Effects on Substrate-Type Amorphous Silicon Solar Cells”  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Proceedings of IEEE 37th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-37), Seattle WA, USA,  
 Jun. 19-24 (2011) *in Press*.
2. “Electric Conductivity of Device Grade Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films Irradiated with Protons”  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Proceedings of 9th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices

- for Space Application (RASEDA-9), Takasaki, Japan, Oct. 27-29 (2010) pp. 183-186.
3. "Photo- and Dark Conductivity Variations of Solar Cell Quality a-Si:H Thin Films Irradiated with Protons"  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Proceedings of IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-35), Honolulu HI, USA, Jun. 20-25 (2010) pp. 2620-2624.
  4. "Anomalous Photoconductivity Variations of Solar Cell Quality a-Si:H Thin Films Induced by Proton Irradiation"  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
 Proceedings of IEEE 34th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-34), Philadelphia PA, USA, Jun. 7-12 (2009) 002354.
  5. "Modeling of Degradation Behavior of InGaP/GaAs/Ge Triple-Junction Solar Cell Exposed to Charged Particles"  
**S. Sato**, M. Imaizumi, and T. Ohshima,  
 Journal of Applied Physics 105 (2009) 044504.
  6. "Degradation Modeling of InGaP/GaAs/Ge Triple-Junction Solar Cells Irradiated with Various Energy Protons"  
**S. Sato**, H. Miyamoto, M. Imaizumi, K. Shimazaki, C. Morioka, K. Kawano and T. Ohshima,  
 Solar Energy Materials and Solar Cells 93 (2009) 768-773.
  7. "NIEL Analysis of Carrier Removal Rate and Damage Coefficient in each Sub-Cell of Triple-Junctions Space Solar Cell"  
**S. Sato**, M. Imaizumi, and T. Ohshima,  
 Proceedings of 8th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-8), Tsukuba, Japan, Dec. 15-17 (2008) pp. 211-214.
  8. "Radiation Degradation Modeling of Triple-Junction Space Solar Cells"  
**S. Sato**, M. Imaizumi, and T. Ohshima,  
 Proceedings of 27th Symposium on Materials Science and Engineering Research Center of Ion Beam Technology, Hosei University, Koganei, Japan, Dec. 10 (2008) pp. 37-42.
  9. "NIEL Analysis of Radiation Degradation Parameters Derived from Quantum Efficiency of Triple-Junctions Space Solar Cell"  
**S. Sato**, H. Miyamoto, M. Imaizumi, K. Shimazaki, C. Morioka, K. Kawano, and T. Ohshima,  
 Proceedings of IEEE 33rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-33), San-Diego CA, USA, May 11-16 (2008) 356 pp. 1-5.

## その他の成果

1. “Radiation Response of the Electrical Characteristics of GaAs Solar Cells with Quantum Dot Layers”  
T. Ohshima, **S. Sato**, M. Imaizumi, T. Sugaya, and S. Niki,  
Proceedings of IEEE 37th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-37), Seattle WA, USA, Jun. 19-24 (2011) *in Press*.
2. “First Flight Demonstration of Film-Laminated InGaP/GaAs and CIGS Thin-Film Solar Cells by JAXA’s Small Satellite in LEO”  
C. Morioka, K. Shimazaki, S. Kawakita, M. Imaizumi, H. Yamaguchi<sup>1</sup>, T. Takamoto, **S. Sato**, T. Ohshima, Y. Nakamura, K. Hirako, and M. Takahashi,  
Progress in Photovoltaics: Research and Applications 19 (2011) 825-833.
3. “Study of Ion-Beam-Induced Damage and Luminescence Properties in Terbium-Implanted AlGaN”  
J-H. Park, A. Wakahara, H. Okada, Y. Furukawa, Y. Kim, H-J. Chang, J. Song, S. Shin, J-H. Lee, **S. Sato**, and T. Ohshima,  
Japan Journal of Applied Physics 49 (2010) 032401.
4. “Effect of Base Doping Concentration on Radiation-Resistance for GaAs Sub-Cells in In-GaP/GaAs/Ge”  
D. Elfiky, M. Yamaguchi, T. Sasaki, T. Takamoto, C. Morioka, M. Imaizumi, T. Ohshima, **S. Sato**, M. Elnawawy, T. Eldesuky, and A. Ghitas,  
Japan Journal of Applied Physics 49 (2010) 121202.
5. “Theoretical Optimization of Base Doping Concentration for Radiation Resistance of InGaP Subcells of InGaP/GaAs/Ge Based on Minority-Carrier Lifetime”  
D. Elfiky, M. Yamaguchi, T. Sasaki, T. Takamoto, C. Morioka, M. Imaizumi, T. Ohshima, **S. Sato**, M. Elnawawy, T. Eldesoky, and A. Ghitas,  
Japan Journal of Applied Physics 49 (2010) 121201.
6. “Radiation Effects in Advanced Multijunction Photovolotaics”  
A. Howard, D. Wilt, M. Imaizumi, T. Ohshima, **S. Sato**, B. Cho, A. Cornfield, M. Stan, and P. Sharps,  
Proceedings of 9th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-9), Takasaki, Japan, Oct. 27-29 (2010) pp. 137-140.
7. “Change in the Electrical Performance of InGaAs Quantum Dot Solar Cell due to Irradiation”  
T. Ohshima, **S. Sato**, C. Morioka, M. Imaizumi, T. Sugaya, and S. Niki,  
Proceedings of IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-35), Honolulu HI, USA, Jun. 20-25 (2010) pp. 2594-2598.

8. "Study the Effects of Proton Irradiation on GaAs/Ge Solar Cells"  
D. Elfiky, M. Yamaguchi, T. Sasaki, T. Takamoto, C. Morioka, M. Imaizumi, T. Ohshima, **S. Sato**, M. Elnawawy, T. Eldesuky and A. Ghitas,  
Proceedings of IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-35), Honolulu HI, USA,  
Jun. 20-25 (2010) pp. 2528-2532.
9. "Light Emitting FET Based-on Spatially Selective Doping of Eu in AlGaN/GaN HEMT"  
H. Okada, K. Takemoto, F. Oikawa, Y. Furukawa, A. Wakahara, **S. Sato**, and T. Ohshima,  
Physica Status Solidi C 6 No.2 (2009) S631-S634.
10. "In Situ Irradiation and Measurement of Triple Junction Solar Cells at Low Intensity, Low Temperature (LILT) Conditions"  
R. D. Harris, M. Imaizumi, R. J. Walters, J. R. Lorentzen, J. G. Tischler, T. Ohshima, **S. Sato**, P. R. Sharps, and N.S. Fatemi,  
IEEE Transactions on Nuclear Science 55 (2008) 3502-3507.
11. "Development of Apparatus for Electron Irradiation and In-Situ I-V Characteristics Measurements for Space Solar Cells"  
T. Fumon, I. Kobayashi, T. Ohshima, **S. Sato**, S. Okuda, R. Taniguchi, and A. Iwase,  
Proceedings of 8th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-8), Tsukuba, Japan, Dec. 15-17 (2008) pp. 203-206.
12. "Durability of Triple-Junction Solar Cells for HIHT Environment, Venus and Mercury Exploration Missions"  
M. Imaizumi, H. Toyota, T. Shimada, H. Ogawa, M. Tajima, T. Hisamatsu, K. Nakamura, T. Takamoto, **S. Sato**, and T. Ohshima,  
Proceedings of 8th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-8), Tsukuba, Japan, Dec. 15-17 (2008) pp. 127-130.
13. "Irradiation and Measurement of GaAs Based Solar Cells at Low Intensity, Low Temperature (LILT) Conditions"  
R. J. Walters, R. D. Harris, M. Imaizumi, J. R. Lorentzen, J. G. Tischler, T. Ohshima, **S. Sato**, R. P Sharps, and N. S. Fatemi,  
Proceedings of 8th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-8), Tsukuba, Japan, Dec. 15-17 (2008) pp. 105-108.
14. "Study on Optimum Structure of AlInGaP Top-Cells for Triple-Junction Space Solar Cells"  
C. Morioka, M. Imaizumi, **S. Sato**, T. Ohshima, and K. Kibe,  
Proceedings of 8th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-8), Tsukuba, Japan, Dec. 15-17 (2008) pp. 215-218.
15. "Durability of Triple-Junction Solar Cell for HIHT Environment Projects, Venus and Mercury Exploration Missions"  
M. Imaizumi, H. Toyota, T. Shimada, M. Tajima, T. Hisamatsu, K. Nakamura, T. Takamoto,

- 
- S. Sato**, and T. Ohshima,  
 Proceedings of 8th European Space Power Conference (ESPC-8), Konstanz, Germany, Sep. 14-19 (2008).
16. "Effects of Irradiation Temperature on Degradation of Electrical Characteristics of InGaP Solar Cells"  
 H. Miyamoto, **S. Sato**, T. Ohshima, C. Morioka, M. Imaizumi, and K. Kawano,  
 Technical Digest of 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17), Fukuoka, Japan, Dec. 3-7 (2007) pp. 961-962.
  17. "Structural Study on (Al)InGaP Single-Junction Solar Cell for Performance Improvement of Triple-Junctions Solar Cells"  
 C. Morioka, M. Imaizumi, H. Sugimoto, **S. Sato**, T. Ohshima, and M. Tajima,  
 Technical Digest of 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17), Fukuoka, Japan, Dec. 3-7 (2007) pp. 504-505.
  18. "Reconsideration of Electron Irradiation Test Methods for the Evaluation of Space Solar Cells"  
 T. Ohshima, **S. Sato**, H. Miyamoto, M. Imaizumi, H. Hanaya, and K. Kawano,  
 Technical Digest of 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17), Fukuoka, Japan, Dec. 3-7 (2007) pp. 955-956.
  19. "Electron Energy Spectra from Various Amino Acids Bombarded by 2.0 MeV He<sup>+</sup> Ions"  
**S. Sato**, Z. He, M. Kaneda, M. Imai, H. Tsuchida and A. Itoh,  
 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 256 (2007) 506-509.
  20. "Energy Loss and Small Angle Scattering of Swift Protons Passing Through Liquid Ethanol Target"  
 M. Kaneda, **S. Sato**, M. Shimizu, Z. He, K. Ishii, H. Tsuchida, and A. Itoh,  
 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 256 (2007) 97-100.
  21. "Performance Recovery of Proton-Irradiated III-V Solar Cells by Current Injection"  
**S. Sato**, H. Miyamoto, T. Ohshima, M. Imaizumi, C. Morioka, K. Kawano, and H. Itoh,  
 Proceedings of 7th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-7), Takasaki, Japan, Oct. 16-18 (2006) pp. 161-165.
  22. "Electron Irradiation Test Method for the Evaluation of Space Solar Cells"  
 H. Miyamoto, **S. Sato**, T. Ohshima, M. Imaizumi, C. Morioka, H. Itoh, and K. Kawano,  
 Proceedings of 7th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-7), Takasaki, Japan, Oct. 16-18 (2006) pp. 189-192.
  23. "Energy Loss of Swift Protons in Liquid Water and Ethanol"  
 A. Itoh, M. Kaneda, **S. Satoh**, K. Ishii, and H. Tsuchida,  
 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 245 (2006) 76-79.

## 受賞

1. “Change in the Electrical Performance of InGaAs Quantum Dot Solar Cell due to Irradiation”  
T. Ohshima, **S. Sato**, C. Morioka, M. Imaizumi, T. Sugaya, and S. Niki,  
35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-35), Honolulu HI, USA, Jun. 20-25  
(2010), **Best Poster Award**.
2. “Anomalous Photoconductivity Variations of Solar Cell Quality a-Si:H Thin Films Induced  
by Proton Irradiation”  
**S. Sato**, H. Sai, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Shimazaki, and M. Kondo,  
34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-34), Philadelphia PA, USA, Jun. 7-12  
(2009) **Best Poster Award Runner-Up**.
3. 「陽子線照射によって劣化した宇宙用三接合太陽電池のモデリング」  
佐藤、大島、宮本、河野、今泉、島崎、森岡、  
第 12 回放射線プロセスシンポジウム、平成 19 年 11 月 30 日、奨励賞  
(財) 放射線利用振興協会 放射線プロセスシンポジウム実行委員会



## Temporal Donor Generation in Undoped Hydrogenated Amorphous Silicon Induced by Swift Proton Bombardment

Shin-ichiro Sato\*, Hitoshi Sai<sup>1</sup>, Takeshi Ohshima, Mitsuru Imaizumi<sup>2</sup>, Kazunori Shimazaki<sup>2</sup>, and Michio Kondo<sup>1</sup>

Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

<sup>2</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

Received March 15, 2011; accepted May 18, 2011; published online June 1, 2011

Seebeck coefficient variations of undoped hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) semiconductors due to swift proton irradiation were investigated using an *in-situ* thermoelectric power measurement system. Undoped a-Si:H irradiated with 3.0 MeV protons at a fluence regime of  $3.1 \times 10^{11}$ – $5.0 \times 10^{12}$ /cm<sup>2</sup> showed a negative Seebeck coefficient although the Seebeck effect was not observed at fluences above  $5.3 \times 10^{13}$ /cm<sup>2</sup>. These results suggest that donor like centers are generated by low fluence proton irradiation, whereas the donor centers are compensated by radiation-induced defects or themselves disappear after high fluence proton irradiation. These effects decay with time, giving the donor centers a temporal nature. © 2011 The Japan Society of Applied Physics

Progress in high energy physics<sup>1,2)</sup> and space technologies<sup>3,4)</sup> requires the development of semiconductor devices with a high resistance to radiation and extreme environmental conditions. Since semiconductor devices are affected by radiation-induced defects, the environment in which they can be used has been limited. However, hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) has been reported to have a high radiation tolerance and a-Si:H devices are expected to be utilized in space solar cells,<sup>5)</sup> particle sensors,<sup>6)</sup> and photodetectors in nuclear reactors or accelerator facilities.<sup>7)</sup> Despite this, a fundamental knowledge of the radiation effects on a-Si:H semiconductor properties (electric conductivity, carrier concentration, etc.), which is necessary to understand the high radiation tolerance of a-Si:H devices, remains to be elucidated. In this context, we have investigated the electric conductivity variations of a-Si:H irradiated with protons and have observed the nonmonotonic variations of dark conductivity and photoconductivity with proton fluence; the conductivities drastically increased with proton irradiation at first, but decreased with further proton irradiation.<sup>8)</sup> These variations could not be explained by a general interpretation of radiation-induced degradation based on the accumulation of displacement damage. In addition to this, we have also observed that the conductivity, which increased due to proton irradiation, decayed with time and thermally relaxed at over 300 K. Amekura *et al.* have also reported similar results.<sup>9)</sup> However, the mechanism of these phenomena is not clarified. One of the difficulties is the instability and thus *in-situ* observation is necessary to elucidate the mechanism. In this letter, we report the Seebeck coefficient variations of a-Si:H thin films due to high energy proton irradiation, which were investigated using an *in-situ* thermoelectric power measurement system.

The Seebeck coefficient of a semiconductor material is described by the following equation

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \pm \frac{k_B}{e} \left( \ln \frac{N_c}{n} + A \right), \quad (1)$$

where  $\Delta T$ ,  $\Delta V$ ,  $e$ ,  $k_B$ ,  $N_c$ ,  $n$ , and  $A$  are the temperature difference between electrodes, the electric potential difference in the case that an electrode on the high temperature side is positive, the elementary charge, the Boltzmann's

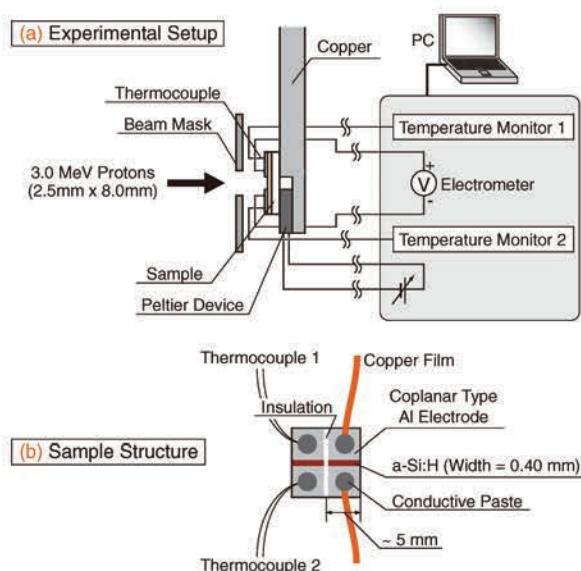


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the measurement system and (b) sample structure.

constant, the effective density of state, the carrier concentration, and a constant value related to energy transport, respectively. The Seebeck coefficient of an n-type semiconductor is negative and a p-type is positive.

Figures 1(a) and 1(b) show a schematic illustration of the experimental setup and the sample structure, respectively. The sample used in this study was device-grade intrinsic (undoped) a-Si:H thin films, fabricated on glass substrates at 453 K by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The sample size was approximately  $8 \times 8$  mm<sup>2</sup> with a film thickness of 0.30  $\mu$ m. Coplanar-type Al ohmic electrodes were deposited on the sample. The *in-situ* thermoelectric power measurement system was installed in a proton irradiation chamber. Temperatures above room temperature (RT) are unfavorable for proton-irradiated a-Si:H thin films since relaxation of radiation effects occurs at higher temperatures.<sup>8)</sup> For this reason, the lower part of the sample was cooled with a Peltier device and the upper part was kept at RT. The maximum temperature difference was approximately 25 K. The electric potential difference

\*E-mail address: sato.shinichiro@jaea.go.jp





Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol)

## Proton-induced photoconductivity increment and the thermal stability of a-Si:H thin film

Shin-ichiro Sato<sup>a,\*</sup>, Hitoshi Sai<sup>b</sup>, Takeshi Ohshima<sup>a</sup>, Mitsuru Imaizumi<sup>c</sup>, Kazunori Shimazaki<sup>c</sup>, Michio Kondo<sup>b</sup><sup>a</sup> Japan Atomic Energy Agency (JAEA), 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan<sup>b</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan<sup>c</sup> Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 6 March 2010

Received in revised form 9 July 2010

Available online 18 August 2010

## Keywords:

Hydrogenated amorphous silicon semiconductor;  
Photoconductivity;  
Dark conductivity;  
Radiation effects;  
Proton irradiation

## ABSTRACT

Photoconductivity (PC) variations of device-grade a-Si:H thin films due to proton irradiation are investigated in this paper. We performed *in-situ* measurements of the PC variations induced by 0.10, 1.0 and 10 MeV proton irradiations. The irradiation initially caused an increase in PC in all sample. However, continued irradiation resulted in a dramatic decrease as the irradiation fluence increased. The results obtained in this study suggest that the PC increment is caused not by accumulation of displacement damage. We also found that the dark conductivity (DC) was drastically increased in the same manner as the PC increment, whereas the photosensitivity had a minimum value at the peak of the PC increment. The results of the temperature dependence of PC for a-Si:H before and after 10 MeV proton irradiation showed that such a proton-induced PC increment consisted of two components: one thermally stable and one metastable. The thermally metastable component disappeared in the temperature region of 300 to 340 K. On the contrary, radiation-induced defects were annealed above 340 K.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) semiconductors are utilized in many applications such as thin film transistors, solar cells, and photo sensors. In particular, a-Si:H thin film solar cells have many industrial and technical advantages, such as being light weight, low cost, and having a large deposition area. Also, a-Si:H solar cells are formed from abundant resources. Since the high radiation hardness of a-Si:H devices has been demonstrated in previous papers [1–3], it is expected that a-Si:H devices can be used in severe radiation fields. In addition, the quality of a-Si:H related solar cells have been greatly improved with recent conversion efficiencies exceeding 15% [4]. Accordingly, a-Si:H is one of the candidates for 'flexible' solar cells for use in space. However, the effects of energetic particle irradiation on electrical properties of a-Si:H are less well understood in comparison to the light-induced degradation, called the Staebler–Wronski (SW) effect [5]. The SW effect, which gives rise to the photo- and dark conductivity degradation due to light illumination, is a critical issue and has been extensively studied for decades [6–9]. The mechanism has been ascribed to dangling bond (DB) formation via electronic excitation, but

debates as to the detailed aspects continue. Several studies about radiation effects on the photoconductivity (PC) of a-Si:H thin films have been reported [10–13]. These reports, however, have predominantly focused on electron irradiation, while the effects of ion irradiation have not been fully studied despite space radiation mainly consisting of both electrons and protons.

In this context, Kishimoto et al. reported that photo- and dark conductivities of a-Si:H thin films drastically increased during 17 MeV proton irradiation, and that the dark conductivity (DC) remained at a higher value than the initial value even after the proton irradiation was turned off [14,15]. They referred to the former one as Radiation Induced Conductivity (RIC) and the latter as Persistent Excited Conductivity (PEC). They proposed that these phenomena were due to strong electronic excitation of high energy protons, though the mechanism has not yet been revealed.

Since PC measurements are one of the effective methods to evaluate a-Si:H thin film quality, the PC variation of a-Si:H due to particle irradiation is of interest. In this paper, we report the PC variations of a-Si:H thin films irradiated with various energy protons. Research about the PC variation dependence of incident proton energy is important, since it is expected that various energy protons, which have various ratios of nuclear to electronic stopping power, give rise to different radiation effects on a-Si:H. In the case of 10 MeV proton irradiation, which showed the most distinctive result, we specifically study the comparison of PC with the DC variations. In addition, PC temperature dependence of proton-irradiated a-Si:H was analyzed.

\* Corresponding author. Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan. Tel.: +81 27 346 9421; fax: +81 27 346 9687.

E-mail address: [sato.shinichiro@jaea.go.jp](mailto:sato.shinichiro@jaea.go.jp) (S. Sato).



Proceedings of 9th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-9), Takasaki, Japan, Oct. 27-29 (2010) pp. 137-140.

## Electric Conductivity of Device Grade Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films Irradiated with Protons

Shin-ichiro Sato<sup>\*1</sup>, Hitoshi Sai<sup>2</sup>, Takeshi Ohshima<sup>1</sup>,  
Mitsuru Imaizumi<sup>3</sup>, Kazunori Shimazaki<sup>3</sup>, and Michio Kondo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan

<sup>2</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

<sup>3</sup> Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Japan

<sup>\*</sup>Email: sato.shinichiro@jaea.go.jp

Keyword(s): Solar Cell Materials, Hydrogenated Amorphous Silicon, Radiation Effects,

### Abstract

In this paper, we present *in-situ* measurement results of the conductivity variations of hydrogenated amorphous silicon thin films during and after 10 MeV proton irradiations. The results showed that the conductivities drastically increased at first and turned into decrease with further irradiation. On the other hand, the photosensitivity had a minimum value at around a maximum value of the conductivity. This fact indicates that the conductive carriers generated by light illumination are not dominant to the electric conduction in this regime, and thus the extremely high conductivity cannot be explained by a general interpretation of radiation induced conductivity.

### 1. Introduction

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films are one of major candidates for flexible space solar cell materials because of its high radiation tolerance [1]. Also, a-Si:H solar cells have potential for satellite applications since they have advantages such as the reduction of costs and stowage volume. Thus, radiation degradation mechanisms of a-Si:H solar cells should be clarified in order to predict the lifetime in space and put into practical use. However, degradation mechanism of a-Si:H solar cells due to ionizing radiations are lesser known at present when compared to that of crystalline silicon (c-Si) solar cells. In this context, we have studied conductivity variations of a-Si:H thin films due to radiation exposure and have found the anomalous behaviors of both the dark conductivity (DC) and the photoconductivity (PC) due to high energy proton irradiation [2]. The PC values initially increased with proton fluence and then decreased. These results indicate that a conventional radiation degradation mechanism based on the displacement damage effects [3, 4] cannot be simply applied to a-Si:H materials.

The degradation behaviors of electric outputs of solar cells (short-circuit current, open-circuit voltage, and maximum power) are the primary concern in developing space solar cells. However, the mechanisms of radiation effects on solar cells cannot be elucidated by performing only radiation irradiation experiments of solar cells, since degradation of the electric output present as integrated effects on all of the *p*-, *i*-, *n*-layers and the interfaces. Therefore, we have focused on the radiation effects on intrinsic a-Si:H thin films which is the thickest and the most important component in a-Si:H solar cells.

In this paper, we will present *in-situ* conductivity variations during and after proton irradiations, and changes in the light-induced degradation behaviors due to proton irradiation and thermal annealing. We will also discuss the mechanism of the conductivity variations due to proton irradiation.

### 2. Experiment

The samples used in this study were device grade a-Si:H thin films fabricated on glass substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) at the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). The substrate temperature during the deposition was 180 °C. The thickness was 0.30 μm. Interdigitated Aluminum electrodes of ohmic contact were formed on the samples. The active area was 8.0 mm×8.0 mm and the distance between electrode fingers was 0.20 mm.

The experimental setup is illustrated in Fig. 1. Proton irradiations were performed at the Takasaki Ion Accelerators of Advanced Radiation Application (TIARA), Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The experimental procedure is as follows. First of all, the samples were illuminated with AM0, 1 sun light for 40 or 45 minutes and the light-induced PC degradation characteristics was investigated. Generally, both DC and PC of a-Si:H thin film gradually decrease with light illumination. This phenomenon is called Staebler-Wronski (SW) effect [5] and the mechanism for SW effect has been ascribed to dangling-bond formation via electronic excitation. Secondly, the samples were irradiated with 10 MeV protons at room temperature (RT) at the fluences of  $2.0 \times 10^{13}$  or  $6.0 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup>. As the chamber is equipped with an *in-situ* conductivity measurement system, the samples were applied a bias voltage and the conductivity was measured during the proton irradiations. The conductivity measurement was continued for certain duration after the proton irradiation stopped. After stopping



Proceedings of IEEE 35th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-35), Honolulu HI, USA, Jun. 20-25 (2010) pp. 2620-2624.

## PHOTO- AND DARK CONDUCTIVITY VARIATIONS OF SOLAR CELL QUALITY a-Si:H THIN FILMS IRRADIATED WITH PROTONS

Shin-ichiro Sato<sup>1</sup>, Hitoshi Sai<sup>2</sup>, Takeshi Ohshima<sup>1</sup>, Mitsuru Imaizumi<sup>3</sup>, Kazunori Shimazaki<sup>3</sup>, and Michio Kondo<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA), 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

<sup>3</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

### ABSTRACT

We investigated conductivity variations of hydrogenated amorphous silicon thin films during 10 MeV proton irradiations at fluences of  $2.0 \times 10^{13}$  or  $4.0 \times 10^{14}$  /cm<sup>2</sup> and for certain duration after stopping the irradiations. During the irradiation the conductivity initially increases and after the certain period of irradiation, it decreases. We also investigated behaviors of light-induced degradations before and after the irradiations. The light-induced degradation results indicate that the radiation-induced changes in the electrical properties do not completely return to their initial values after thermal annealing. Furthermore, our study indicates that the conventional mechanism governing electrical conduction of semiconductor materials under proton irradiation could be applied to high fluence regime. On the other hand, this model could not be extended to lower fluence regime, and thus another conduction mechanism does exist.

### INTRODUCTION

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin film solar cells are one of major candidates for flexible space solar cell, since it is known that a-Si:H devices have good radiation tolerance [1]. In addition, thin film a-Si:H solar cells have potential for satellite applications because of their reduction of costs and stowage volume. Thus, radiation degradation mechanisms of a-Si:H solar cells should be clarified for the space applications. However, mechanisms of the electrical property degradation due to ionizing radiations are lesser known when compared to the light-induced degradation, which is called Staebler-Wronski (SW) effect [2]. The SW effect, which generates the photo- and dark conductivity degradation by light irradiation, is a critical issue for a-Si:H devices, and many researchers has studied this effect intensively [3, 4]. The mechanism for SW effect has been ascribed to dangling-bond formation via electronic excitation. In contrast to this, the radiation degradation mechanism of a-Si:H is in the infant stage of investigation. It is unclear even which nuclear or electronic energy depositions of ionizing radiations induce the electrical degradation predominantly. Some researchers have reported contradictory results for this issue [5, 6].

Considering radiation effects on solar cells, the primary investigation is to study the degradation of electric output of solar cells (short-circuit current, open-circuit voltage,

and maximum power). However, the mechanisms of radiation effects on solar cells cannot be elucidated by performing only radiation irradiation experiments of solar cells, since degradation of the electric output present as integrated effects on all of the *p*-, *i*-, *n*-layers and the interfaces. In this study, we have focused on the radiation effects on intrinsic a-Si:H thin films which is the thickest and therefore the most important component in a-Si:H solar cells.

In our previous study [7], we reported that a-Si:H thin films have high radiation tolerance. However, the photoconductivity (PC) showed anomalous variations due to proton irradiation. The PC values initially increased with proton fluence and then decreased. These results indicate that a conventional radiation degradation mechanism based on the displacement damage effects [8, 9] cannot be simply applied to a-Si:H.

In this paper, we will present conductivity variations during and after proton irradiations, and changes in the light-induced degradation behaviors due to proton irradiation and thermal annealing. We will also discuss the mechanism of the conductivity variations due to proton irradiation.

### EXPERIMENTS

The samples used in this study were solar cell grade a-Si:H thin films fabricated on glass substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) at the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). The substrate temperature during the deposition was 180 °C. The thickness was 0.30 μm. Ohmic contact was achieved with interdigitated Aluminum electrodes deposited on the samples. The active area was 8.0 mm×8.0 mm and the distance between electrode fingers was 0.20 mm.

The experimental procedure is listed in Table 1. Proton irradiations were performed at the Takasaki Ion Accelerators of Advanced Radiation Application (TIARA), Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The samples were irradiated with 10 MeV protons at room temperature (RT). As the chamber is equipped with an *in-situ* conductivity measurement system, the samples were applied a bias voltage and the conductivity was measured during the proton irradiations. The conductivity measurement was continued for certain duration after the proton irradiation

Proceedings of IEEE 34th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-34), Philadelphia PA, USA, Jun. 7-12 (2009) 002354.

## ANOMALOUS PHOTOCONDUCTIVITY VARIATIONS OF SOLAR CELL QUALITY a-Si:H THIN FILMS INDUCED BY PROTON IRRADIATION

Shin-ichiro Sato<sup>1</sup>, Hitoshi Sai<sup>2</sup>, Mitsuru Imaizumi<sup>3</sup>, Kazunori Shimazaki<sup>3</sup>, Michio Kondo<sup>2</sup>, Takeshi Ohshima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency (JAEA), 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

<sup>3</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

### ABSTRACT

We investigated photoconductivity (PC) variations of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films irradiated with 0.10, 1.0 or 10 MeV protons. As a result, the PC values for all samples once increased and then decreased dramatically. Light-soaking treatment doesn't affect the anomalous PC increment. In order to obtain the knowledge about the anomalous PC increment, dark current was monitored during and after 10 MeV proton irradiation. Radiation induced conductivity (RIC) and persistent excited conductivity (PEC) were clearly observed during and after the irradiation, respectively. Subsequently, the PC variations with time after 10 MeV proton irradiation at the fluence of  $3.0 \times 10^{13} / \text{cm}^2$  were also investigated. The results showed that the PC value even after 270 hours was over twice higher than that before the irradiation, though the PC values decreased with time. However, the PC value became almost equivalent to the value before the proton irradiation by applying light-soaking. These results indicate that the anomalous PC increment is metastable.

### INTRODUCTION

Today's mainstream of space solar cell is multi junction (MJ) type of III-V compound semiconductor [1, 2]. III-V MJ solar cell has both high conversion efficiency [3] and radiation hardness. However, including scarce resource of indium and very high cost are disadvantages. Nowadays space missions vary a great deal, for instance, interplanetary exploration [4-7], space observation, Space Solar Power System (SSPS), and so on. Therefore, we have to develop many kinds of space solar cells and adequately apply these cells for the purpose of meeting various environments (extremely variable temperature environment, high radiation field, light intensity, and so on) and various needs. Reflecting such a situation, radiation effects of large variety of solar cell materials have been investigated in many laboratories.

Hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) semiconductor, which is applied to thin film transistor, solar cell, photo sensor, and so on, has also high radiation hardness. a-Si:H solar cell has many industrial and technical advantages, such as resource saving (thin film type), abundant resources, light weight, easy to be large-area size, and low cost. In addition, conversion efficiency

of a-Si:H related solar cell has been improved and recently became over 15 % at AM-1.5 condition [8]. Accordingly, it is expected to utilize a-Si:H as space solar cell.

In a previous study [9], radiation degradation of a-Si:H solar cells and these thermal annealing effects have been reported. However, the detailed understanding has not obtained yet. Furthermore, Sasaki et al. reported that the electrical performance was improved by proton irradiation [10]. In this paper, we report the photoconductivity (PC) variations of a-Si:H thin films irradiated with protons. We also mention *in-situ* measurement of the dark-current variations with proton irradiation and time dependence of PC for a-Si:H thin films after proton irradiation.

### ANOMALOUS PHOTOCONDUCTIVITY VARIATIONS OF a-Si:H DUE TO PROTON IRRADIATION

#### Experiments

The samples used in this study were solar cell quality a-Si:H thin films fabricated on glass substrates by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) at National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). The substrate temperature during deposition was 180 °C. The thickness of the a-Si:H thin film was 300 nm and comb-like Al electrodes were deposited on the samples. Initial PC values of the samples are listed in Table 1. All of the samples showed good ohmic-characteristics at both dark and light conditions.

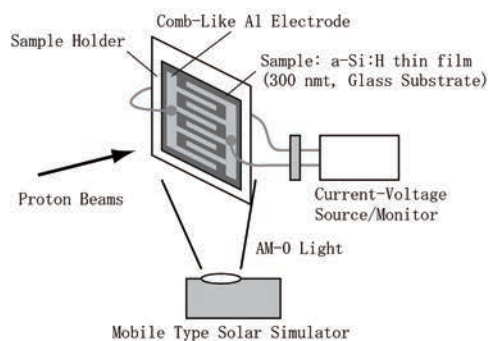


Fig. 1. A schematic drawing of experimental setup.



## Modeling of degradation behavior of InGaP/GaAs/Ge triple-junction space solar cell exposed to charged particles

Shin-ichiro Sato,<sup>1,a)</sup> Takeshi Ohshima,<sup>1</sup> and Mitsuru Imaizumi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>2</sup>Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

(Received 5 October 2008; accepted 5 January 2009; published online 19 February 2009)

Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) space solar cells, which are exposed to charged particles (protons and electrons), is introduced using a one-dimensional optical device simulator: PC1D. The proposed method can reproduce the electrical degradation of 3J solar cells from fitting the external quantum efficiencies for subcells. In this modeling, carrier removal rate of base layer ( $R_C$ ) and damage coefficient of minority carrier diffusion length ( $K_L$ ) in each subcell are considered as radiation degradation parameters. Nonionizing energy loss (NIEL) analysis for both radiation degradation parameters is discussed. The radiation degradation of a 3J solar cell can be predicted from the results of degradation level in the each subcell estimated from correlativity between NIEL and both radiation degradation parameters. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3079522]

### I. INTRODUCTION

Electrical performance of space solar cell gradually degrades by the presence of space radiation (mostly electrons and protons). Therefore, contrary to terrestrial use, radiation hardness is required for a space solar cell and it is also important to predict the lifetime in the space environment from results obtained by ground tests as accurately as possible. Presently, there are two representative lifetime prediction methods for space solar cells: the equivalent fluence method<sup>1</sup> and the displacement damage dose method.<sup>2–5</sup> These methods have been developed for conventional single crystalline silicon solar cells and GaAs cells.

Recently, multijunction solar cells have become the most prospective space solar technology. Nowadays, InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cells are the mainstream of space solar cell technologies<sup>6–9</sup> because a 3J solar cell has both very high conversion efficiency (average conversion efficiency of 29% for AM-0, 1-Sun<sup>10</sup>) and high radiation hardness. However, the radiation degradation behavior of 3J solar cells has not yet been fully understood like single junction solar cells<sup>11</sup> because of their complicated structure and degradation phenomena. Particularly, degradation of the GaAs middle cell in 3J solar cell is the most serious<sup>12,13</sup> and results in a transition of the current limiting cell from the top to the middle cell, and induces rapid degradation of the short-circuit current. Though several studies have reported about radiation response of 3J solar cell,<sup>12–15</sup> the modeling of 3J solar cell radiation performance has not been performed.

In addition to this, planetary exploration missions to Mars, Jupiter, and so on are considering using such 3J solar cell.<sup>16,17</sup> However, it is a serious matter that when the operating temperature and light intensity changes, the optimized structure of 3J solar cell will also change because of the

difference in the temperature characteristics of each subcell. Considering this point, it is necessary to predict the radiation degradation of optimized structure under each temperature and light condition. Thus, in this study, we aim to establish a universal degradation modeling of 3J solar cell that can be used even if the structure changes.

We report the degradation modeling of proton and electron irradiated 3J solar cell. We also discuss the degradation behavior of each subcell on the basis of carrier removal rate and damage coefficient scaled by nonionizing energy loss (NIEL).<sup>3–5</sup>

### II. EXPERIMENTS

The structure of the 3J solar cells used in this study is as follows. The top, middle, and bottom cells consist of 0.5  $\mu\text{m}$  thick  $p$ -type InGaP cell, 5  $\mu\text{m}$  thick  $p$ -type GaAs cell, and 140  $\mu\text{m}$  thick  $p$ -type Ge cell formed in the sell substrate, respectively. Each subcell is connected by a tunnel junction. The surface is covered with antireflection coating. The cell size is  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Representative initial properties of the 3J solar cells are shown in Table I.

The 3J solar cells were irradiated with proton or electron beams as also shown in Table I. Proton irradiation was performed at Takasaki Ion Accelerators of Advanced Radiation Application, Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The 3J solar cells were irradiated with proton beams at energies of 30 keV, 150 keV, 3 MeV, or 10 MeV in fluence ranges up to  $10^{12}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{14}$ , or  $10^{13} \text{ ions/cm}^2$ , respectively. Proton irradiations at these different energies create damage in a specific region of the device or uniformly through the whole region of the 3J solar cell depending on the range of the protons. Thus, 30 keV protons stop in the InGaP top cell and create damage in the InGaP top cell only. Similarly, 150 keV protons damage both the InGaP top and the GaAs middle cells. On the other hand, 3 and 10 MeV protons create damage throughout all three subcells where the former protons stop in the Ge bottom substrate and the latter ones pass

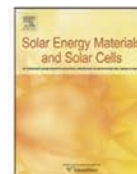
<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: +81-27-346-9323. FAX: +81-27-346-9687. Electronic mail: sato.shinichiro@jaea.go.jp.





Contents lists available at ScienceDirect

## Solar Energy Materials &amp; Solar Cells

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/solmat](http://www.elsevier.com/locate/solmat)

## Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction solar cells irradiated with various-energy protons

Shin-ichiro Sato<sup>a,\*</sup>, Haruki Miyamoto<sup>a,b</sup>, Mitsuru Imaizumi<sup>c</sup>, Kazunori Shimazaki<sup>c</sup>, Chiharu Morioka<sup>c</sup>, Katsuyasu Kawano<sup>b</sup>, Takeshi Ohshima<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>b</sup> The University of Electro-Communications, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182-8585, Japan

<sup>c</sup> Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 December 2007

Received in revised form

24 September 2008

Accepted 27 September 2008

Available online 14 November 2008

#### Keywords:

Triple-junction solar cell

Proton irradiation

Degradation modeling

Carrier removal rate

Damage coefficient

### ABSTRACT

Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cells subjected to proton irradiation is performed with the use of a one-dimensional optical device simulator, PC1D. By fitting the external quantum efficiencies of 3J solar cells degraded by 30 keV, 150 keV, 3 MeV, or 10 MeV protons, the short-circuit currents ( $I_{SC}$ ) and open-circuit voltages ( $V_{OC}$ ) are simulated. The damage coefficients of minority carrier diffusion length ( $K_L$ ) and the carrier removal rate of base carrier concentration ( $R_C$ ) of each sub-cell are also estimated. The values of  $I_{SC}$  and  $V_{OC}$  obtained from the calculations show good agreement with experimental values at an accuracy of 5%. These results confirm that the degradation modeling method developed in this study is effective for the lifetime prediction of 3J solar cells.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Solar cells in actual space are exposed to large amounts of radiations (mainly protons and electrons), and as a result, their electrical performance degrades seriously. Solar cells for space use are required to have radiation hardness. The size of solar cells mounted on a satellite is determined on the basis of performance not only at the beginning but also at the completion of mission. Therefore, appropriate lifetime prediction of solar cells is useful to optimize the solar panel size, weight, and cost. So, it is important to predict the lifetime of solar cells in space from results obtained by ground tests as accurately as possible. Presently, there are two representative lifetime prediction methods for space solar cells, the equivalent fluence method and the displacement damage dose method [1]. In the equivalent fluence method, the relative damage coefficients for solar cells based on 1 MeV electron irradiations are estimated from values obtained experimentally for various incidences. This method is the most popular prediction method at present, and reasonable results are obtained. However, a large number of ground tests are required to obtain highly reliable data. The other method is a way to derive the displacement damage dose calculated from the non-ionizing energy loss (NIEL) for

protons and electrons traversing cell material [2–6]. From the point of view of cost and time for irradiation experiments, this approach is more efficient than the equivalent fluence method. Thus, it requires fewer experimental measurements to specify the relative damage coefficients.

Since the beginning of space development, Si single-crystalline solar cells have been used though they do not have good radiation hardness. Solar cells of III–V compound semiconductors such as GaAs or InP have been applied as the second generation. At present multi-junction solar cells are expected to be the most prevailing solar cells for space use. Particularly, InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cells have become the mainstream at present [7–10], having very high conversion efficiency (29.2% for AM0, 1 Sun [11]) and also high radiation hardness. Focusing on degradation behavior due to proton or electron irradiation, single-junction solar cells, such as Si and GaAs, have been investigated strenuously [12]. On the other hand, the degradation behavior of 3J solar cells has not fully understood yet even though a few studies are reported [13–15]. There is no report about degradation modeling of 3J solar cells as far as we investigated at least. One of the reasons is that degradation phenomenon of 3J solar cells is highly complicated since they have layer-by-layer structure. Particularly, as the degradation of GaAs middle cell is the most serious, proton irradiation changes the current-limiting cell from the InGaP top cell to the GaAs middle cell. Furthermore, a certain energy of protons which just damages the GaAs cell induces the

\* Corresponding author. Tel.: +81 27 346 9324; fax: +81 27 346 9687.  
E-mail address: [sato.shinichiro@jaea.go.jp](mailto:sato.shinichiro@jaea.go.jp) (S. Sato).



Proceedings of 8th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application (RASEDA-8), Tsukuba, Japan, Dec. 15-17 (2008) pp. 211-214.

## NIEL ANALYSIS OF CARRIER REMOVAL RATE AND DAMAGE COEFFICIENT IN EACH SUB-CELL OF TRIPLE-JUNCTION SPACE SOLAR CELL

Shin-ichiro Sato<sup>1)</sup>, Mitsuru Imaizumi<sup>2)</sup>, Takeshi Ohshima<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, JAPAN

<sup>2)</sup> Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, JAPAN

### Abstract

Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cell due to proton and electron irradiation is performed with the use of a one-dimensional optical device simulator; PC1D. By fitting external quantum efficiencies of the 3J solar cells degraded by proton or electron irradiation, the short-circuit current ( $I_{SC}$ ) and open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ) are simulated. These simulated values are in good accordance with the experimental data. In this modeling, carrier removal rate of base layer ( $R_C$ ) and the damage coefficient of minority carrier diffusion length ( $K_L$ ) in each sub-cell are considered as radiation degradation parameters. NIEL (Non-Ionizing Energy Loss) analysis for both radiation degradation parameters is discussed. The radiation degradation of a 3J solar cell can be predicted from correlativity between NIEL and both radiation degradation parameters.

### 1. Introduction

Lifetime prediction of space solar cell is important in order to optimize the solar panel size, weight, and cost of satellites. Therefore, ground tests of electron and proton irradiation are necessary to accurately predict the lifetime of solar cells in actual space. Recently, InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cells are the mainstream of space solar cell technologies [1]. A 3J solar cell has both very high conversion efficiency (average conversion efficiency: 29% for AM-0, 1-Sun [2]) and high radiation hardness. However, the radiation degradation behavior of 3J solar cells hasn't yet been fully understood because they have complicated structure and degradation phenomena. Though several studies have reported about radiation response of 3J solar cell [3], the degradation modeling of irradiated 3J solar cell has not been performed.

In this study, we carry out degradation modeling of 3J solar cell using a one-dimensional optical device simulator: PC1D [4]. We simulate the quantum efficiencies of 3J solar cells degraded by proton and electron irradiation, and evaluate their electrical properties by comparing to the experimental results. We also discuss the degradation behavior of each sub-cell on the basis of carrier removal rate ( $R_C$ ) and damage coefficient ( $K_L$ ), and both values are analyzed by using universal scaling of NIEL (Non-Ionizing Energy Loss).

### 2. Experiments

The structure of the 3J solar cells used in this study is as follows. The top, middle, and bottom cells consist of 0.5  $\mu\text{m}$  thick  $p$ -type InGaP cell, 5  $\mu\text{m}$  thick  $p$ -type GaAs cell, and 140  $\mu\text{m}$  thick  $p$ -type Ge cell formed in the sell substrate, respectively. Each sub-cell is connected by a tunnel-junction. The surface is covered with ARC (Anti-Reflection Coating). The cell size is 2 cm $\times$ 2 cm.

The 3J solar cells were irradiated with proton or electron beams. Proton irradiation was performed at Takasaki Ion Accelerators of Advanced Radiation Application (TIARA), Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The 3J solar cells were irradiated with proton beams at energies of 30 keV, 150 keV, 3 MeV, or 10 MeV. Proton irradiations at these different energies create damage in a specific region of the 3J solar cell or uniformly through the whole region of the 3J solar cell depending on the protons range.

Electron irradiation was performed by a Cockcroft-Walton type accelerator at JAEA. The electron energies are 1 MeV or 2 MeV. Current-voltage ( $I$ - $V$ ) characteristics under AM-0, 1-Sun conditions and spectral response were measured before and after the irradiations for the evaluation of electrical

Proceedings of 27th Symposium on Materials Science and Engineering Research Center of Ion Beam Technology, Hosei University, Koganei, Japan, Dec. 10 (2008) pp. 37-42.

## RADIATION DEGRADATION MODELING OF TRIPLE-JUNCTION SPACE SOLAR CELLS

Shin-ichiro Sato<sup>#</sup>, Mitsuru Imaizumi\*, Takeshi Ohshima

*Japan Atomic Energy Agency, 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma 370-1292, JAPAN*

*\*Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, JAPAN*

Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cell due to proton and electron irradiation is performed with the use of a one-dimensional optical device simulator: PC1D. By fitting external quantum efficiencies of the 3J solar cells degraded by proton or electron irradiation, the short-circuit current ( $I_{SC}$ ) and open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ) are simulated. These simulated values are in good accordance with the experimental data. In this modeling, carrier removal rate of base layer ( $R_C$ ) and the damage coefficient of minority carrier diffusion length ( $K_L$ ) in each sub-cell are considered as radiation degradation parameters. NIEL (Non-Ionizing Energy Loss) analysis for both radiation degradation parameters is discussed. The radiation degradation of a 3J solar cell can be predicted from correlativity between NIEL and radiation degradation parameters.

### 1. Introduction

Electrical performance of space solar cell gradually degrades by the presence of space radiation (mostly electrons and protons). Therefore, contrary to terrestrial use, radiation hardness is required for a space solar cell, and it is also important to predict the lifetime in the space environment from results obtained by ground tests as accurately as possible. Presently, there are two representative lifetime prediction methods for space solar cell, the equivalent fluence method<sup>1)</sup> and the displacement damage dose method<sup>2-4)</sup>. These methods have been developed for conventional single crystalline silicon solar cell and GaAs cell.

Recently, multi-junction (MJ) solar cells have become the most prospective space solar technology. Nowadays, InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cells are the mainstream of space solar cell technologies<sup>6-9)</sup>, because a 3J solar cell has both very high conversion efficiency (average conversion efficiency: 29% for AM-0, 1-Sun<sup>10)</sup>) and high radiation hardness. However, the radiation degradation behavior of 3J solar cells hasn't yet been fully understood like single junction solar cells<sup>11)</sup>, because of their complicated structure and degradation phenomena. Particularly, degradation of the GaAs middle cell in 3J solar cell is the most serious<sup>12, 13)</sup> and results in a transition of the current limiting cell from the top to the middle cell, and induces rapid degradation of the short-circuit current. Though several studies have reported about radiation response of 3J solar cell<sup>12, 13)</sup>, the modeling of 3J solar cell radiation performance has not been performed.

We report the degradation modeling of 3J solar cell irradiated with protons and

---

<sup>#</sup> e-mail: sato.shinichiro@jaea.go.jp



Proceedings of IEEE 33rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC-33), San-Diego CA, USA, May 11-16 (2008) 356 pp. 1-5.

## NIEL ANALYSIS OF RADIATION DEGRADATION PARAMETERS DERIVED FROM QUANTUM EFFICIENCY OF TRIPLE-JUNCTION SPACE SOLAR CELL

Shin-ichiro Sato<sup>1</sup>, Haruki Miyamoto<sup>1,2</sup>, Mitsuru Imaizumi<sup>3</sup>, Kazunori Shimazaki<sup>3</sup>, Chiharu Morioka<sup>3</sup>, Katsuyasu Kawano<sup>3</sup>, and Takeshi Ohshima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency, Takasaki, Gunma 370-1292, Japan

<sup>2</sup>The University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo 182-8585, Japan

<sup>3</sup>Japan Aerospace Exploration Agency, Tsukuba, Ibaraki 305-8505, Japan

### ABSTRACT

Degradation modeling of InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cells due to proton/electron irradiation is performed with the use of a one-dimensional optical device simulator, PC1D. By fitting external quantum efficiencies of the 3J solar cells degraded by proton/electron irradiation, the short-circuit currents ( $I_{sc}$ ) and open-circuit voltages ( $V_{oc}$ ) are simulated. The validity of this model is confirmed by comparing the results of both  $I_{sc}$  and  $V_{oc}$  to the experimental data. Then, the degradation level in each sub-cell is evaluated. The carrier removal rate of base layer ( $R_C$ ) and the damage coefficient of minority carrier diffusion length ( $K_L$ ) in each sub-cell are also estimated. In addition, NIEL (Non-Ionizing Energy Loss) analysis for both radiation degradation parameters  $R_C$  and  $K_L$  is discussed.

### INTRODUCTION

Appropriate lifetime prediction of solar cells is important so as to optimize the solar panel size, weight, and cost of satellites. Therefore, it is necessary to accurately predict the lifetime of solar cells in actual space from results obtained by ground tests. Recently, InGaP/GaAs/Ge triple-junction (3J) solar cells are prevailing as space solar cell because they have very high conversion efficiency (29.2% for AM0, 1 Sun [1]) and high radiation hardness [2]. However, the degradation behavior of 3J solar cells hasn't fully understood yet since this structure and their degradation phenomena are very complicated.

In this study, we carry out degradation modeling of 3J solar cell using a one-dimensional optical device simulator: PC1D [3]. We simulate the quantum efficiencies of 3J solar cells degraded by proton/electron irradiation, and evaluate their electrical properties by comparing to the experimental results. We also discuss the degradation behavior of each sub-cell on the basis of carrier removal rate and damage coefficient, and both values are analyzed by using universal scaling of NIEL (Non-Ionizing Energy Loss).

### EXPERIMENTS

Figure 1 shows a schematic drawing of 3J solar cell used in this study. The 3J solar cells were irradiated with proton/electron beams. The proton energies are 30 keV, 150 keV, 3 MeV, or 10 MeV and irradiation fluences are respectively up to  $10^{12}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{14}$  or  $10^{13}$  /cm<sup>2</sup>. The proton irradiation was performed at Takasaki Ion Accelerators of Advanced Radiation Application (TIARA), Japan Atomic Energy Agency (JAEA). The electron irradiation was performed by a Cockcroft-Walton type accelerator at JAEA. The electron energies are 1 MeV or 2 MeV and the irradiation fluences are up to  $3 \times 10^{16}$  /cm<sup>2</sup> for both energies. The size of 3J solar cells was 2 cm × 2 cm. Current-voltage characteristics under AM0, 1 sun conditions (0.1367 W/cm<sup>2</sup>) and spectral response for these cells were measured before and after proton/electron irradiation.

### MODELING PROCEDURES

The outline of radiation degradation modeling using PC1D is as follows. To avoid 'Convergence Failure' of PC1D, we divided a 3J solar cell into three parts: the InGaP cell, the GaAs cell under a *p*-type InGaP filtering layer, and the Ge cell under a *p*-type GaAs filtering layer. In order to adjust quantum efficiencies less than 350 nm, a filtering layer on the InGaP cell was also considered in this study. These cells were series-connected. The *p*-type InGaP layer on GaAs cell was set to be the same structure and physical properties to the InGaP cell base layer. The same concept was applied to the *p*-type GaAs layer on the Ge cell. The value of the short-circuit current ( $I_{sc}$ ) for the 3J solar cell is equal to the minimum  $I_{sc}$  among three

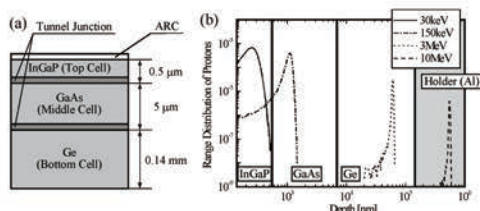


Fig. 1. (a) Schematic drawing of 3J solar cell and (b) Range distribution of protons in the 3J solar cell calculated from SRIM [4].